ORSAY
Série A
N° d'ordre
1113

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

par

Michèle LAGARRIGUE-GUILLAMIN

Sujet de la Thèse :

Chaleur Spécifique des dérives Chloro-Méthyles du Benzene entre 30 et 300 K. Mouvements moléculaires.

soutenue le 10 mai 1973 devant la commission d'examen

M. MAGAT	Président
C. BROT M. LAMBERT J. MEINNEL M. RENAUD	Examinateurs

ORSAY
Série A
N° d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

par

Michèle LAGARRIGUE-GUILLAMIN

Sujet de la Thèse :

Chaleur Spécifique des dérives Chloro-Méthyles du Benzene entre 30 et 300 K. Mouvements moléculaires.

soutenue le mai 1973 devant la commission d'examen

M. MAGAT	Président
C. BROT M. LAMBERT J. MEINNEL M. RENAUD	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'élaboration de cette thèse :

- en premier lieu Monsieur MAGAT qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire pour la durée de ce travail et mettre à ma disposition le matériel nécessaire.

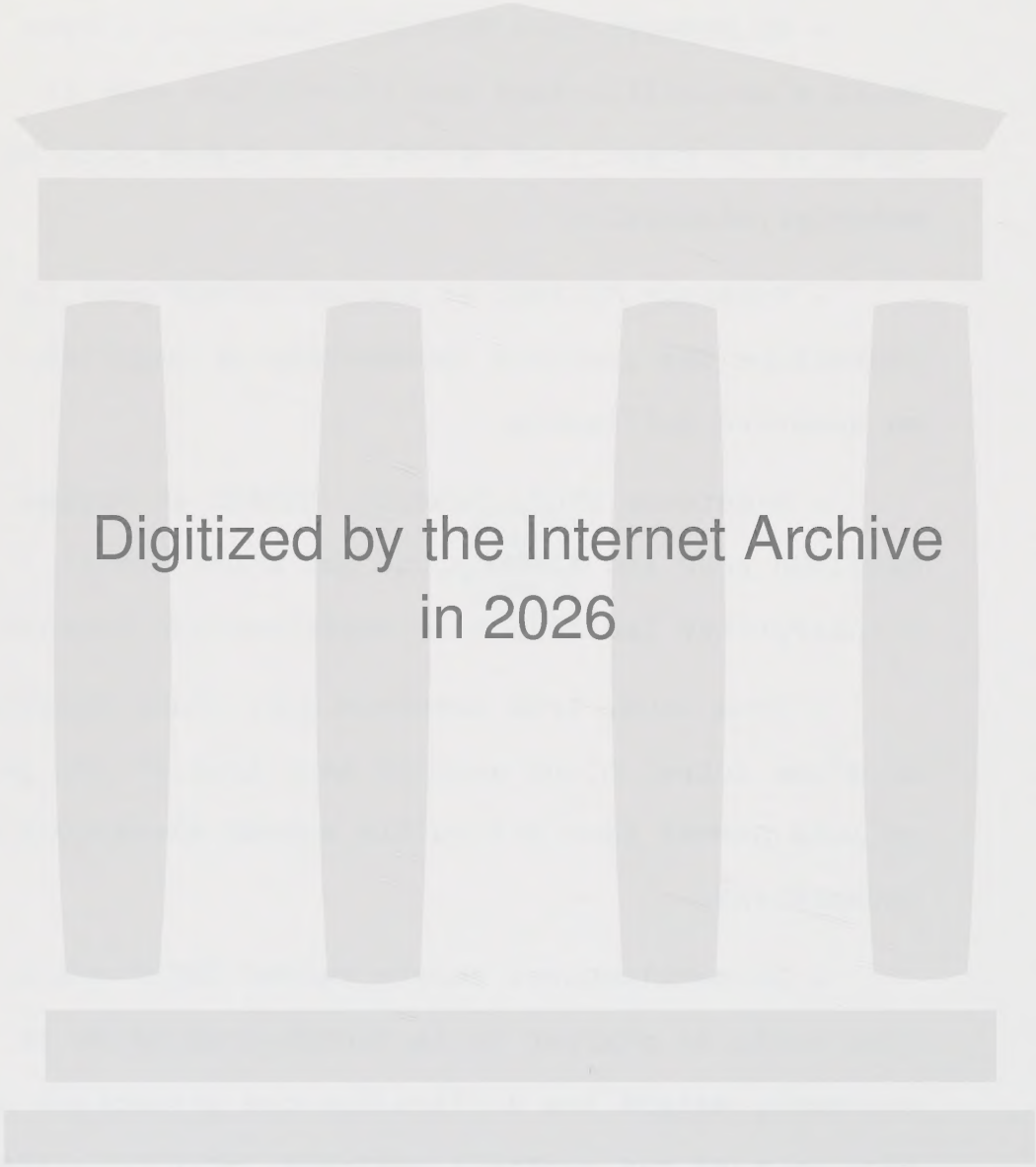
- Monsieur MEINNEL et Madame DARMON pour la fourniture des produits synthétisés et purifiés, en quantité suffisante.

- Messieurs BROT, DWORKIN, RENAUD et Madame REINISCH pour les discussions qui m'ont permis d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

- Tous ceux, très nombreux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont accordé leur aide et que je ne puis nommer tous ici qu'ils soient chercheurs ou techniciens.

- Je mentionnerai encore Madame NEVOT qui a bien voulu se charger de la dactylographie de ce document, malgré les difficultés que présentait la mise en page des nombreux tableaux récapitulatifs des résultats expérimentaux.

Je terminerai par deux personnes étrangères "à la recherche" qui m'ont néanmoins assistée pendant les longues mesures que j'ai parfois dû effectuer durant la nuit : mon frère et mon mari.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542716_0008

S O M M A I R E

Pages

CHAPITRE I : CRISTAUX MOLECULAIRES 1

I.1 - Conditions d'empilement et de stabilité 1

I.2 - Réorientations moléculaires 6

Bibliographie 8

CHAPITRE II : METHODES D'ETUDE DES MOUVEMENTS DE REORIENTATION MOLECULAIRE DANS LES CRISTAUX 9

II.1 - Méthodes sensibles à la dynamique du mouvement 9

a) RMN large bande 9

b) RMN haute résolution (par impulsion) 11

c) Résonance quadrupolaire nucléaire 12

d) Mesures diélectriques 13

e) Diffusion inélastique des neutrons lents 15

f) Spectroscopie optique 15

II.2 - Méthodes sensibles à l'existence d'orientations moléculaires discernables 17

a) Radiocristallographie 17

b) Diffraction des neutrons 18

c) Mesures des chaleurs spécifiques et des entropies 18

Bibliographie 21

CHAPITRE III: REORIENTATIONS MOLECULAIRES DANS LES DERIVES CHLORES DE L'HEXAMETHYLBENZENE . 23

- Réorientation propre des groupements méthyle 23

- Réorientation pseudo-sénaire de la molécule 25

III. 1- Mesures de résonance magnétique nucléaire large bande 27

III. 2- Mesures de résonance magnétique nucléaire haute résolution 27

III.3 - Mesures diélectriques 32
III.4 - Structures cristallines 32
III.5 - Mesures calorimétriques 36
Bibliographie 39

CHAPITRE IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 40

IV.1 - Principe 40
IV.2 - Appareillage 41
a) Cryostat 41
b) Enceinte à vide 44
c) Ecrans thermiques 44
d) Le porte-échantillon 45
IV.3 - Circuits de pompage 48
IV.4 - Systèmes de régulation 50
a) Régulation de l'anneau 50
b) Régulation de l'écran thermique 50
IV.5 - Circuits de mesures électriques 52
a) Mesure de l'énergie fournie au système 53
b) Mesure de la température 55
IV.6 - Préparation de l'échantillon - Refroidissement 58
a) Refroidissement rapide 58
b) Refroidissement moyen 59
c) Refroidissement lent 59
d) Refroidissement ou réchauffement très lent 59
IV.7 - Réalisation d'une mesure de chaleur spécifique 60
IV.8 - Etude directe d'un changement de phase ou d'une transition 62
IV.9 - Détermination indirecte des caractéristiques d'une transition 64
IV.10 - Précision 67
IV.11 - Reproductibilité 67
IV.12 - Exactitude 68
Bibliographie 69

CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX 70

- Origine des produits 70
- Remarques générales 70
- Résultats expérimentaux 84

Bibliographie 87

CHAPITRE VI : MECANISME DES REORIENTATIONS MOLECULAIRES 88

IV.1 - Rotation gênée des groupements méthyle 88

a) Dérivés triméthylés du benzène 90

b) Hexaméthylbenzène 90

c) Dérivés chlorés de l'HMB 91

IV.2 - Influence de la barrière de potentiel s'opposant à la rotation gênée des groupements méthyle sur la première anomalie de chaleur spécifique 92

a) Dérivés méthylés du benzène 94

b) Dérivés chlorés de l'HMB 97

c) Relation entre la rotation gênée des groupements méthyle et la première anomalie de chaleur spécifique 98

IV.3 - Réorientation pseudo-sénaire des molécules 99

a) Réorientation d'un nombre restreint de molécules 103

a.1- Pourcentage de molécules apparemment en réorientation 104

a.2- Pourcentage de molécules possédant un volume plus important dans le réseau cristallin 106

b) Désordre partiellement gelé à basse température 109

c) Réorientations couplées, préservant l'ordre d'orientation sur une certaine distance ... 111

IV.4 - Mécanisme des réorientations moléculaires 115

Bibliographie 120

CONCLUSION 122

ANNEXE I : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES MOLAIRES 123

Bibliographie 134

ANNEXE II : CHALEUR SPECIFIQUE THEORIQUE DU TCTMB 135

Détermination des fréquences de vibration 136

a) Fréquences internes 136

b) Fréquences externes 140

Détermination de Cp à partir de Cv 140

a) Ajustement des résultats entre 280 et 300 K 141

b) Comparaison avec l'hexachlorobenzène HCB 141

Résultats 143

Bibliographie 146

ANNEXE III : MESURES EXPERIMENTALES 148

INTRODUCTION

Depuis quelques années déjà des mouvements de réorientati moléculaires ont été mis en évidence dans certains solides, en particulier dans les solides moléculaires formés par l'empilemen régulier de molécules organiques.

Aussi plusieurs techniques ont été développées et adaptée à l'étude de ces cristaux suivant différents aspects: certaines sont particulièrement sensibles à la dynamique des réorientations (Résonance Magnétique Nucléaire large bande), aux orientations des dipoles moléculaires (permittivité et absorption diélectriqu ou au désordre d'orientation qui peut résulter des ces réorientations (radiocristallographieX).

La mesure des chaleurs spécifiques, bien qu'ancienne, reste néanmoins une méthode de choix pour l'étude des cristaux moléculaires. Elle permet une détermination précise des anomalie thermiques et des entropies de configuration qui apparaissent lorsque le mouvement de réorientation s'accompagne d'un désordre d'orientation.

Les dérivés hexasubstitués chloro-methylés du benzène forment une série de molécules simples de forme géométrique très régulière laissant présager l'existence de réorientations moléculaires en phase solide. De plus cette famille à l'avantage de compter des composés polaires ou non, suivant le nombre et l'emplacement respectif des atomes de chlore et des groupements methyle sur le cycle benzénique.

C'est ainsi qu'ont été entreprises la construction et la mise au point d'un calorimètre adiabatique utilisé pour la mesure des chaleurs spécifiques des cinq dérivés suivants:

- 1.4 dichlorotétramethylbenzène ou dichlorodurène (DCD)
- 2.3.5.6 tétrachlorodiméthylbenzène ou tétrachloro-paraxylène (TCPX)
- chlolropentaméthylbenzène (CPMB)
- Pentachlorométhylbenzène ou pentachlorotoluène (PCT)
- 1.2.3 trichloro 4.5.6 triméthylbenzène (1.2.3 TCTMB ou TCTMB)

Ces mesures complètent celles qui avaient été effectué par ailleurs pour l'hexaméthylbenzène (HMB) et l'hexachlorobe (HCB).

Elles complètent également les renseignements obtenus pour ces divers cristaux par d'autres techniques développées par des équipes en collaboration.

C H A P I T R E I

CRISTAUX MOLECULAIRES

I. 1 - CONDITIONS D'EMPILEMENT ET DE STABILITE.

Les cristaux moléculaires sont formés par l'assemblage régulier de motifs moléculaires. Les atomes d'un motif sont très fortement liés entre eux par des forces intramoléculaires covalentes, qui résultent d'un transfert d'électrons dans une région commune à deux atomes. Les motifs moléculaires sont maintenus entre eux principalement par les forces intermoléculaires de Van der Waals, en général non directionnelles (sauf en ce qui concerne les forces dipolaires) et beaucoup plus faibles que les forces de liaison covalentes intramoléculaires.

La structure cristalline est alors déterminée par la forme (enveloppe de Van der Waals), et le volume des molécules, bien définis par les distances et angles intramoléculaires. Il y a superposition des molécules, les bosses des unes comblant les creux des molécules voisines. Le principe de l'empilement compact, qui découle directement de l'existence des forces intermoléculaires non

directionnelles, a été énoncé en premier lieu par Kitaïgorodskii (1) qui a en outre défini les conditions de stabilité thermodynamique (2) : à température et à volume constants, l'énergie libre du cristal doit être minimum. Cette énergie libre peut être exprimée sous la forme :

$$F = \Pi(Ri) + E - TS$$

$\Pi(Ri)$ est l'énergie potentielle du cristal à l'équilibre ; E est l'énergie de vibration des atomes dans le cristal, S l'entropie et T la température.

La molécule conservant en grande partie ses propriétés propres dans le cristal, l'énergie libre peut être séparée en deux termes :

$$F = F_{mol} + F_{crist}$$

Comme précédemment :

$$F_{mol} = \Psi(Ri) + E_{mol} - TS_{mol}$$

$\Psi(Ri)$ est l'énergie potentielle, E_{mol} l'énergie de vibration et S_{mol} l'entropie de la molécule libre (isolée).

$$F_{crist} = \Phi(Ri, \varphi i) + E_{crist} - TS_{crist}$$

$\Phi(Ri, \varphi i)$ est l'énergie intermoléculaire du cristal ; E_{crist} l'énergie de vibration intermoléculaire et S_{crist} l'entropie cristalline.

Au zéro absolu, l'énergie de vibration intermoléculaire résiduelle (d'environ 0,5 kcal $mole^{-1}$) est très inférieure à l'énergie de cohésion du cristal (d'environ 10 kcal $mole^{-1}$) : la structure cristalline stable est telle que la position (Ri) et l'orientation des molécules (φ_i) dans le réseau minimisent l'énergie potentielle intermoléculaire cristalline :

$$d\Phi(Ri, \varphi i) = 0.$$

Dans le cas des cristaux moléculaires, l'énergie potentielle peut être représentée avec une bonne approximation par la somme de tous les potentiels d'interaction atome-atome (3), étendue à toutes les paires d'atomes des différentes molécules.

$$\oint = \sum \Phi_{ik}$$

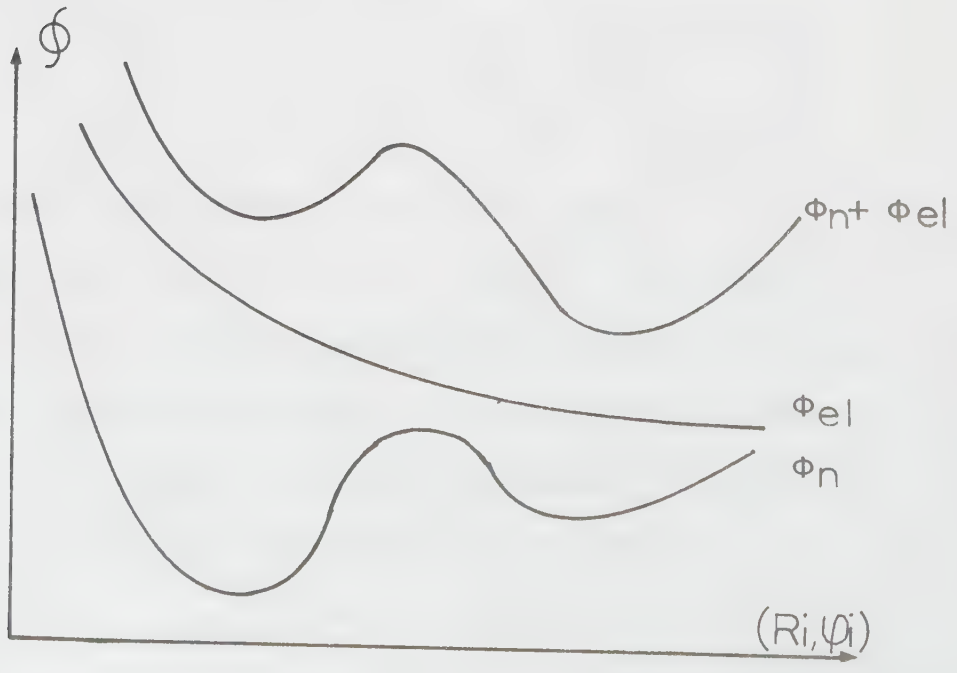
L'interaction entre paire d'atomes peut elle-même être séparée en deux termes :

$$\Phi_{ik} = \Phi_n + \Phi_{el}$$

Φ_n représente l'interaction universelle des paires d'atomes neutres ; Φ_{el} représente l'interaction électrostatique qui résulte de la charge électrique résiduelle caractéristique d'un atome donné dans une molécule donnée et résultant

de la polarisation exercée sur cet atome par le champ électrique des atomes voisins de la même molécule.

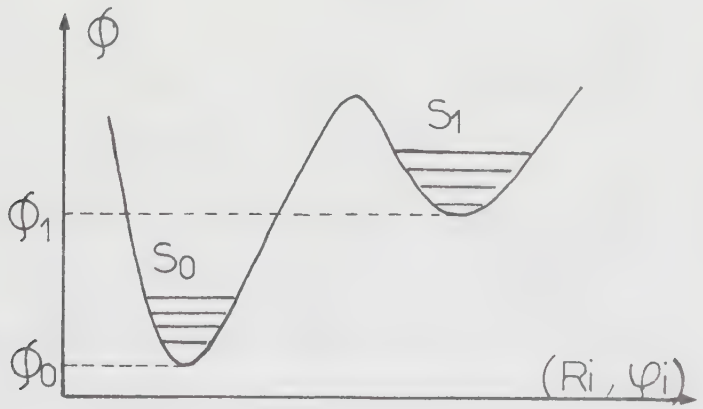
Kitaïgorodskii (2) a montré que le terme électrostatique Φ_{el}, était une fonction lentement variable des paramètres structuraux : distances entre les centres des molécules définissant le réseau cristallin et orientation des molécules dans ce réseau. Ce terme électrostatique peut faire varier la profondeur relative des puits de potentiel (minimums) correspondant à l'interaction des atomes neutres Φ_n, mais ne peut pas en général déplacer la position de ces minimums : la structure réelle du cristal, si elle ne correspond pas toujours au minimum absolu de Φ_n, correspond à un des minimums les plus bas de Φ_n (4) Fig. I.



A température quelconque (différente de zéro) les facteurs entropique TScrist et vibrationnel Ecrist entrent en jeu : de deux minimums de profondeur voisine, le plus avantagé est celui pour lequel les conditions de vibration de la molécule sont favorisées (puits plus large).

Lorsqu'une augmentation de l'énergie de liaison du réseau $\Phi_1 - \Phi_0$ est compensée par une augmentation d'entropie ΔS de configuration et de vibration, il apparaît une transition de phase à la température T, telle que :

$$\Phi_1 - \Phi_0 = T\ \Delta S.$$

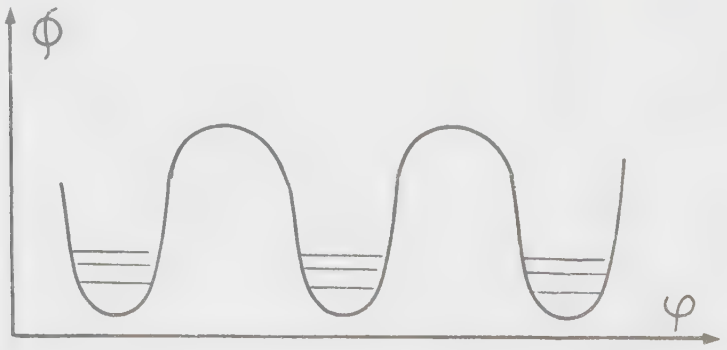


Au principe d'empilement maximum qui découle des forces intermoléculaires peu directionnelles, se superpose la théorie de Mc Cullough (5): les orientations moléculaires énergétiquement favo-

rables dans un cristal sont celles pour lesquelles les éléments de symétrie de la molécule sont alignés avec ceux du réseau.

I. 2 - REORIENTATIONS MOLECULAIRES.

Pour les molécules de géométrie très régulière, il peut exister dans certains domaines de température, plusieurs minimums d'énergie équivalente, correspondant à différentes orientations moléculaires dans un réseau cristallin bien défini par la position du centre de gravité des molécules. Ces minimums sont séparés par des barrières de potentiel.



Cette situation conduit à des réorientations moléculaires qui en général obéissent à la théorie proposée par Frenkel (6) : ce sont des rotations réduites d'une orientation préférentielle à une autre, par sauts aléatoires. Le temps de passage des molécules par-dessus la barrière de

potentiel, est très inférieur au temps de séjour des molécules au fond des puits. La proportion de molécules en état de saut est faible et leur énergie n'influe pas sur l'énergie totale du cristal (7). Entre les sauts, les molécules effectuent des librations au fond des puits. Ces librations, mises en évidence par les mesures en I.R. lointain et en Raman, interviennent de manière importante dans le terme entropique.

Le nombre d'orientations possibles peut être estimé à partir de considérations de symétrie et des facteurs stériques de la molécule. L'entropie de configuration d'une phase cristalline est donnée par la relation de Boltzmann:

$$S = R \log N$$

N est le nombre d'orientations discernables de la molécule dans le cristal.

Mais toutes les orientations permises pour une molécule dans un réseau cristallin, ne sont pas toujours discernables et l'apparition des réorientations moléculaires dans un domaine de température ne conduit pas toujours à une augmentation de l'entropie de configuration.

Par ailleurs, les réorientations moléculaires ne sont pas toujours indépendantes les unes des autres

mais peuvent être corrélées. Par suite de l'empilement très compact des molécules dans une direction, empilement favorisé par leur géométrie, le mouvement de réorientation peut se propager d'une molécule à l'autre, tout le long de la chaîne ainsi formée. Les orientations d'un certain nombre de molécules, les unes par rapport aux autres, peuvent être préservées et l'augmentation de l'entropie de configuration correspondante sera plus faible que celle qui résulterait d'un mouvement de réorientation indépendant des molécules.

B I B L I O G R A P H I E

1) A.I. KITAIGORODSKII. "Organic Chemical Crystallography" Consultant Bureau, New York (1961)

2) A.I. KITAIGORODSKII. Acta Cryst., 18, 585 (1965)

3) A.I. KITAIGORODSKII. Tetrahedron, 14, 230 (1961)

4) A.I. KITAIGORODSKII. J. Chim. Phys., 63, 9 (1966)

5) G.B. GUTHRIE, J.P. Mc CULLOUGH. J. Phys. Chem. Solids, 1, 53 (1961)

6) J. FRENKEL. Acta Physica Chemica, 555 R3, n° 123 (1933)

7) I. DARMON. Thèse, Paris (1969)

C H A P I T R E II

METHODES D'ETUDE DES MOUVEMENTS DE REORIENTATION MOLECULAIRE DANS LES CRISTAUX

Plusieurs techniques peuvent mettre en évidence les mouvements moléculaires en phase solide. Chaque méthode étant particulièrement sensible à un aspect du processus, seule une étude complète par les divers moyens permet de comprendre le mécanisme souvent complexe des réorientations moléculaires en phase cristalline.

II. 1 - METHODES SENSIBLES A LA DYNAMIQUE DU MOUVEMENT.

Ces méthodes sont généralement basées sur l'utilisation d'ondes de fréquence variable.

a) RMN large bande.

Les noyaux atomiques possédant un moment magnétique non nul (H, N, etc.) peuvent, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique, occuper plusieurs orientations d'équilibre correspondant à des niveaux d'énergie différents. En présence d'un champ électrique alternatif de fréquence convenable, il peut y avoir passage des noyaux de l'orientation d'énergie minimum vers des orientations d'énergie supérieure. ($-\frac{\gamma}{2}$ H à $+\frac{\gamma}{2}$ H pour le proton, H étant le champ magnétique et γ le rapport gyromagnétique du noyau) Il y a absorption d'énergie,

traduite par une raie d'absorption ou raie de résonance, dont la largeur δH dépend du champ magnétique réel au niveau du noyau considéré : ce champ magnétique réel résulte du champ magnétique appliqué à la substance et du champ magnétique local créé par les noyaux voisins. Lorsque les molécules se réorientent avec une fréquence suffisante, il y a variation du champ magnétique local et par suite de la largeur de la raie d'absorption.

A la raie de résonance magnétique nucléaire δH, est associée une grandeur caractéristique, le second moment S_2^2. Ce second moment peut être déterminé expérimentalement par intégration de la raie de résonance et théoriquement à partir des données moléculaires, cristallographiques et dynamiques (1 - 2).

L'étude de la largeur de raie de RMN en fonction de la température met en évidence les zones où existe un mouvement de réorientation de fréquence égale ou supérieure à 10^4 Hz dans le cas de l'hydrogène.

Une comparaison entre les valeurs expérimentale et théorique du second moment de la raie, permet de déterminer la nature du mouvement observé (2 - 3 - 4).

De plus, dans la zone de rétrécissement, lorsque celui-ci n'est pas brutal, les valeurs de la largeur de raie peuvent fournir une valeur approchée du temps de corrélation τc, considéré comme une mesure du mouvement moléculaire. Lorsque ce mouvement est dû à des sauts entre divers puits de potentiel, le temps de

corrélation τc obéit à une loi exponentielle (5) :

$$\tau c = A\, e^{\Delta E/RT}$$

L'énergie d'activation ΔE fournit un ordre de grandeur des hauteurs des barrières de potentiel séparant les différents puits de potentiel.

b) Résonance magnétique nucléaire haute résolution (par impulsion).

Dans un cristal réel, il y a interaction entre les spins (moments magnétiques) nucléaires et le milieu dans lequel ils baignent. L'absorption d'énergie électromagnétique par un système de spins élève la température de ce dernier. L'interaction ou relaxation entre les spins et le réseau tend à ramener les spins en équilibre thermique avec ce dernier et il s'instaure un régime stationnaire. Si le système reçoit une impulsion électromagnétique, il revient exponentiellement à l'équilibre avec un temps caractéristique T_1, ou temps de relaxation spin-réseau.

Les mouvements moléculaires étant à l'origine d'importants mécanismes de relaxation sont responsables des minimums observés dans les courbes Log $T_1 = f(1/T)$.

Les pentes de la courbe, rectiligne, de part et d'autre du minimum donnent les énergies d'activation ΔE. La connaissance de ΔE et de $(1/T)$ au minimum de la courbe, donne la valeur du coefficient A et du temps de corrélation τc (6 - 7 - 8) tels que :

$$\tau c = A\, e^{\Delta E/RT}$$

Ces mesures de résonance magnétique, large bande ou haute résolution, effectuées par rapport à un système de référence extérieur au cristal étudié (système laboratoire) ne permettent pas de faire la différence entre un mouvement individuel de toutes les molécules et des mouvements corrélés, qui peuvent affecter des groupements plus ou moins importants de molécules. Ces mesures ne sont sensibles qu'au nombre total de molécules dont les orientations varient, avec une fréquence suffisante, par rapport au système laboratoire.

c) Résonance quadrupolaire nucléaire.

Les noyaux de spin supérieur ou égal à 1 (Cl, Br, I, etc.) possèdent un moment quadrupolaire dû à la distribution non sphérique des charges électriques portées par le noyau. En présence d'un champ électrique non uniforme, il y a interaction entre le quadrupôle et le gradient du champ ; il en résulte des possibilités de transition entre les différents états d'énergie correspondant aux différents nombres quantiques magnétiques.

La mesure des fréquences auxquelles se produisent les transitions (raies de résonance quadrupolaire fournit des indications importantes sur le gradient du champ électrique qui règne au voisinage du noyau considéré (9).

Dans le cas des mouvements moléculaires rapides

la fluctuation du champ électrique au niveau des noyaux élargit la raie de résonance quadrupolaire jusqu'à la faire disparaître (10).

Tout comme en RMN, l'étude des raies de RQN permet de déterminer une énergie d'activation pour le mouvement considéré (10).

Par ailleurs, l'étude des monocristaux par RQN fournit des renseignements importants sur le gradient du champ électrique qui existe suivant les diverses orientations du cristal, et par là, sur la structure de ce cristal.

d) Mesures diélectriques.

Un composé polaire, soumis à l'action d'un champ électrique, acquiert une polarisation qui résulte de l'orientation des dipôles moléculaires par le champ électrique. Cette polarisation est mesurée expérimentalement par la permittivité diélectrique ε . Celle-ci varie en fonction de la température et en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué : à basse fréquence, elle atteint sa plus grande valeur ε_o, à haute fréquence sa plus faible valeur ε_∞ ($\varepsilon_\infty = n^2$).

Aux fréquences moyennes s'étale un domaine de dispersion, accompagné d'une absorption d'énergie, attribué à la mobilité des dipôles moléculaires, dont les orientations tendent à suivre les variations du champ électrique sinusoïdal (11).

L'introduction d'une permittivité diélectrique complexe permet de rendre compte de ce comportement.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$$

ε' est la permittivité diélectrique statique, ε'' l'absorption diélectrique.

Le maximum d'absorption se produit à la fréquence critique f_c. La pente de la courbe Log f_c en fonction de l'inverse de la température, 1/T, permet de déterminer l'enthalpie d'activation du mouvement de réorientation, valeur approchée de la barrière de potentiel qui existe entre les différentes orientations d'équilibre de la molécule polaire dans le champ cristallin (12).

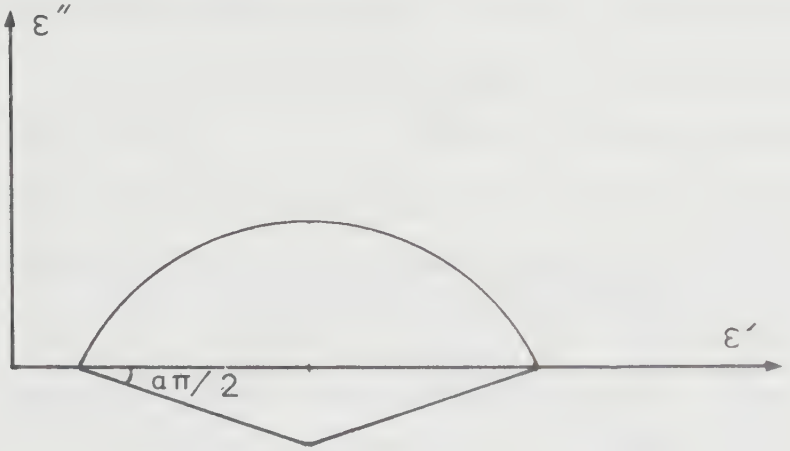
La différence entre ε_o et ε_∞ et la connaissance du moment dipolaire μ, permettent de calculer un facteur g, définissant la corrélation qui peut exister entre l'orientation du moment dipolaire d'une molécule et les orientations des moments dipolaires des molécules voisines (13).

Lorsque g est supérieur à 1, il y a couplage parallèle (ferroélectrique) des moments dipolaires.

Lorsque g est inférieur à 1, il y a couplage antiparallèle (antiferroélectrique) des moments dipolaires

La représentation graphique de l'absorption diélectrique ε'' en fonction de la permittivité ε' est un arc de cercle (arc de Cole et Cole) dont le décentrage

est caractérisé par le paramètre α de distribution des temps de relaxations (14).



e) Diffusion inélastique des neutrons lents.

L'interaction d'un faisceau monocinétique de neutrons thermiques avec un cristal composé de particules d'énergie thermique voisine de celle des neutrons, modifie l'énergie des particules de départ. Les énergies finales des neutrons diffusés sont réparties suivant un spectre qui peut donner des renseignements sur les mouvements des atomes à l'intérieur du cristal.

Cette technique a permis par exemple de déterminer les fréquences de torsion des groupements méthyles (15 - 16).

f) Spectroscopie optique.

Les états de vibration et électronique d'une molécule dans un cristal sont définis par des niveaux d'énergie quantifiés. L'absorption d'un rayonnement lumineux de longueur d'onde convenable peut faire passer

les molécules de l'état fondamental aux états excités d'énergie supérieure. Les spectres d'absorption ainsi obtenus donnent divers renseignements sur l'état des molécules dans le cristal suivant le domaine d'énergie (longueur d'onde) utilisé.

- Les spectres I.R. lointain et Raman mettent en évidence les vibrations des molécules (pivotements, librations) dans les puits de potentiel qu'elles occupent en dehors des sauts réorientationnels de brève durée (17 - 18 - 19). Il y a modification des spectres avec l'apparition des réorientations moléculaires : le spectre assez bien résolu de la phase rigide fait place, lorsque les réorientations moléculaires apparaissent, à un spectre plus diffus comparable à celui d'un liquide (20 - 21).

- Les spectres I.R. mettent en évidence les vibrations des atomes ou groupements atomiques à l'intérieur des molécules. Ils restent pratiquement inchangés au passage de la phase gazeuse, à la phase liquide puis à la phase solide, la molécule conservant en grande partie ses propriétés intrinsèques (angles et distances interatomiques, forces interatomiques) inchangées d'un état à l'autre.

- Les spectres U.V. ou leur polarisation fournissent des renseignements concernant la symétrie du cristal et celle de la molécule dans le cristal (22 - 23). Ils permettent ainsi de déceler les changements de symétrie

dus soit aux modifications de structure cristalline, soit aux réorientations moléculaires (24).

Les vibrations du réseau cristallin (oscillations de torsion et de translation des molécules dans les puits de potentiel) peuvent également apparaître en combinaison avec les spectres U.V. (25 - 26).

II. 2 - METHODES SENSIBLES A L'EXISTENCE D'ORIENTATIONS MOLECULAIRES DISCERNABLES.

Ces méthodes, sensibles à l'état énergétique moyen des molécules donnent une indication du désordre statistique qui peut résulter des réorientations moléculaires.

a) Radiocristallographie.

La diffraction des rayons X par les électrons des différents atomes d'un réseau cristallin régulier permet d'obtenir des courbes de densités électroniques. Les différentes courbes, obtenues pour les trois dimensions de l'espace du cristal, permettent alors de situer les atomes de masse suffisante à l'intérieur de la maille cristalline.

Ces mesures fournissant la projection sur un plan de densités électroniques, et par là les différentes orientations d'une molécule dans le cristal, peuvent indiquer l'existence d'un désordre statistique (27 - 28 - 29 - 30). Elles ne permettent pas de faire une discrimination entre désordre statique et désordre dynamique : dans les

deux cas la superposition des densités électroniques au cours du temps conduit à la même image finale.

b) Diffraction des neutrons.

La diffusion élastique des neutrons, ou diffraction, par les noyaux atomiques, permet tout comme celle des rayons X de localiser avec précision les atomes légers dans une structure cristalline (31), en particulier les atomes H ou D.

c) Mesures des chaleurs spécifiques et des entropies.

En thermodynamique statistique, l'entropie S d'un système est donnée par la formule de Boltzmann :

$$S = K \text{ Log } W$$

K est la constante de Boltzmann et W la probabilité de trouver le système dans un état donné.

Lorsqu'une molécule peut occuper indifféremment plusieurs orientations énergétiquement discernables dans une maille cristalline, la probabilité pour que le système ait cette structure cristalline est proportionnelle au nombre d'orientations possibles N.

Tous les autres facteurs définissant l'état du système restant inchangés (états de translation, vibration, rotation, électronique, etc...), l'apparition de réorientations moléculaires entre diverses orientations discernables entraîne donc une augmentation ΔS de l'entropie de configuration telle que :

$$\Delta S = K \text{ Log } (N_2/N_1)$$

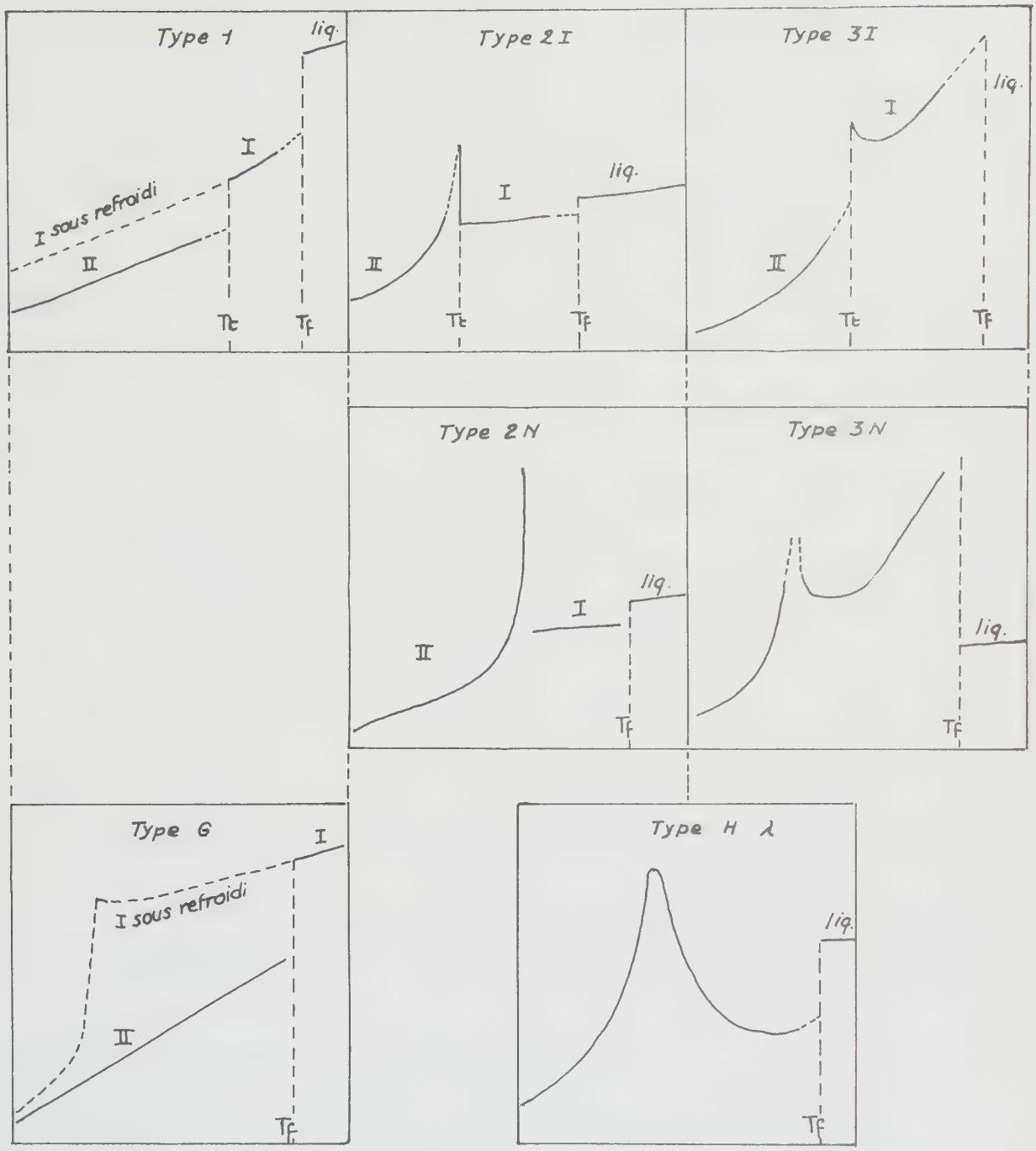


FIG 2 $C_p = F(T)$

Classification Phénoménologique Des

Transformations De Phase

N_1 et N_2 sont les nombres d'orientations discernables de la molécule dans le cristal avant et après l'apparition du mouvement de réorientation.

Inversement, l'apparition d'un mouvement de réorientation entre orientations indiscernables de la molécule dans le cristal (réorientation de la molécule de benzène autour de son axe sénaire par exemple) n'entraîne aucune modification de l'entropie de configuration.

Expérimentalement, l'entropie d'un cristal moléculaire est déterminée à partir de la mesure de la chaleur spécifique Cp à pression constante en fonction de la température :

$$S_T = \int_0^T \frac{Cp}{T} \, dT$$

L'augmentation d'entropie ΔS consécutive à l'apparition d'un mouvement de réorientation se traduit par une augmentation correspondante de la chaleur spécifique, donnant lieu à une anomalie dans la courbe $Cp = f(T)$.

Mc Cullough a donné une classification phénoménologique des différents types d'anomalies de chaleur spécifique les plus souvent observées (32). Ehrenfest avait proposé une classification basée sur les propriétés de l'énergie libre du cristal au voisinage de l'anomalie ou transition : à une transition d'ordre n correspond une discontinuité de la dérivée d'ordre n de l'énergie libre (33), Fig. II.

B I B L I O G R A P H I E

1) H.S. GUTOWSKY, G.E. PAKE. J. Chem. Phys., 18, 162 (1950)

2) E.R. ANDREW. J. Chem. Phys., 18, 607 (1950)

3) J.H. VAN VLECK. Phys. Review, 74, 1172 (1948)

4) J.G. POWLES, H.S. GUTOWSKY. J. Chem. Phys., 21, 1695 (1953)

5) T.P. DAS. J. Chem. Phys., 27, 1963 (1957)

6) N. BLOEMBERGER, E.M. PURCELL, R.V. POUND. Phys. Review, 73, 679 (1948)

7) R. KUBO, K. TOMITA. J. Phys. Soc. Japan, 9, 888 (1954)

8) J.M. CHEZEAU. Thèse, Bordeaux 1970

9) T.L. KHOCJANOVA, T.A. BABUSHKINA, T.K. SEMIN.
Zh. Strukt. Khim., SSSR, 5, 644 (1964)
Zh. Strukt. Khim., SSSR, 7, 634 (1966)
Zh. Strukt. Khim., SSSR, 9, 148 (1968)

10) I. TATSUZAKI. J. Phys. Soc. Japan, 14, 578 (1959)

11) A.H. WHITE, B.S. BIGGS, J.O. MORGAN. J. Am. Chem. Soc., 62, 16 (1940)

12) N. HILL, W.E. WAUGHAN, A.H. PRICE, M. DAVIES. "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Van Nostrand Reinhold, pp. 68 et 316 (1969)

13) J.G. KIRKWOOD. J. Chem. Phys., 7, 911 (1939)

14) K.S. COLE, R.H. COLE. J. Chem. Phys., 9, 341 (1941)

15) J.J. RUSH, T.I. TAYLOR. J. Chem. Phys., 44, 2749 (1966)
J.J. RUSH, T.I. TAYLOR. J. Phys. Chem., 68, 2534 (1964)

16) J.J. RUSH. J. Chem. Phys., 47, 3936 (1967)

17) E.F. GROSS, A.I. RASKIN. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., XXIV, 126 (1939)

18) G. HADNI, B. WYNCKE, G. MORLOT, X. GERBAUX. J. Chem. Phys., 51, 3514 (1969)

19) I. DARMON. Thèse, Paris (1969)

20) M. ITO, T. SHIGEOKA. Spectrochim. Acta, 22, 1029 (1966)

21) B. LASSIER, C. BROT, G.W. CHANTRY, H.A. GEBBIE. Spectrochim. Acta, 24A, 295 (1968)

22) O. SCHNEPP, D.S. Mc CLURE. J. Chem. Phys., 26, 83 (1957)

23) O. SCHNEPP. J. Chem. Phys., 30, 863 (1959)

24) O. SCHNEPP. J. Chem. Phys., 29, 56 (1958)
O. SCHNEPP. J. Chem. Phys., 30, 48 (1959)

25) H. SPONER, Y. KANDA. J. Chem. Phys., 40, 778 (1964)

26) H.J. MARIA, A.B. ZAHLAN. J. Chem. Phys., 46, 4329 (1967)

27) A. TULINSKY, J.G. WHITE. Acta Cryst., 11, 7 (1958)

28) G. CHARBONNEAU, J. TROTTER. J. Chem. Soc. A 2032 (1967)

29) G. CHARBONNEAU. Thèse, Rennes (1968)

30) R. FOURME. Thèse, Paris (1970)

31) W.C. HAMILTON, J.W. EDMONDS, A. TIPPE, J.J. RUSH. Disc. Far. Soc., 48, 192 (1969)

32) J.P. Mc CULLOUGH. Pure and Applied Chem., 2, 221 (1961)

33) P. EHRENFEST. Leiden, Comm. Suppl., 756 (1933)

C H A P I T R E III

REORIENTATIONS MOLECULAIRES DANS LES DERIVES CHLORES DE L'HEXAMETHYLBENZENE

En raison des rayons de Van der Waals voisins des atomes de chlore et des groupements méthyle, les dérivés chlorés de l'hexamethylbenzène sont des molécules de géométrie très régulière : elles se présentent sous la forme de disques plats, Fig (I).

Deux types de mouvements moléculaires peuvent être envisagés avec ces composés.

Réorientation propre des groupements méthyle.

En raison de leur propre géométrie, les groupements méthyle peuvent se réorienter autour de leur axe C_3. Les diverses orientations d'équilibre du groupement méthyle par rapport au plan du cycle benzénique sont représentées symboliquement sur la Figure II.

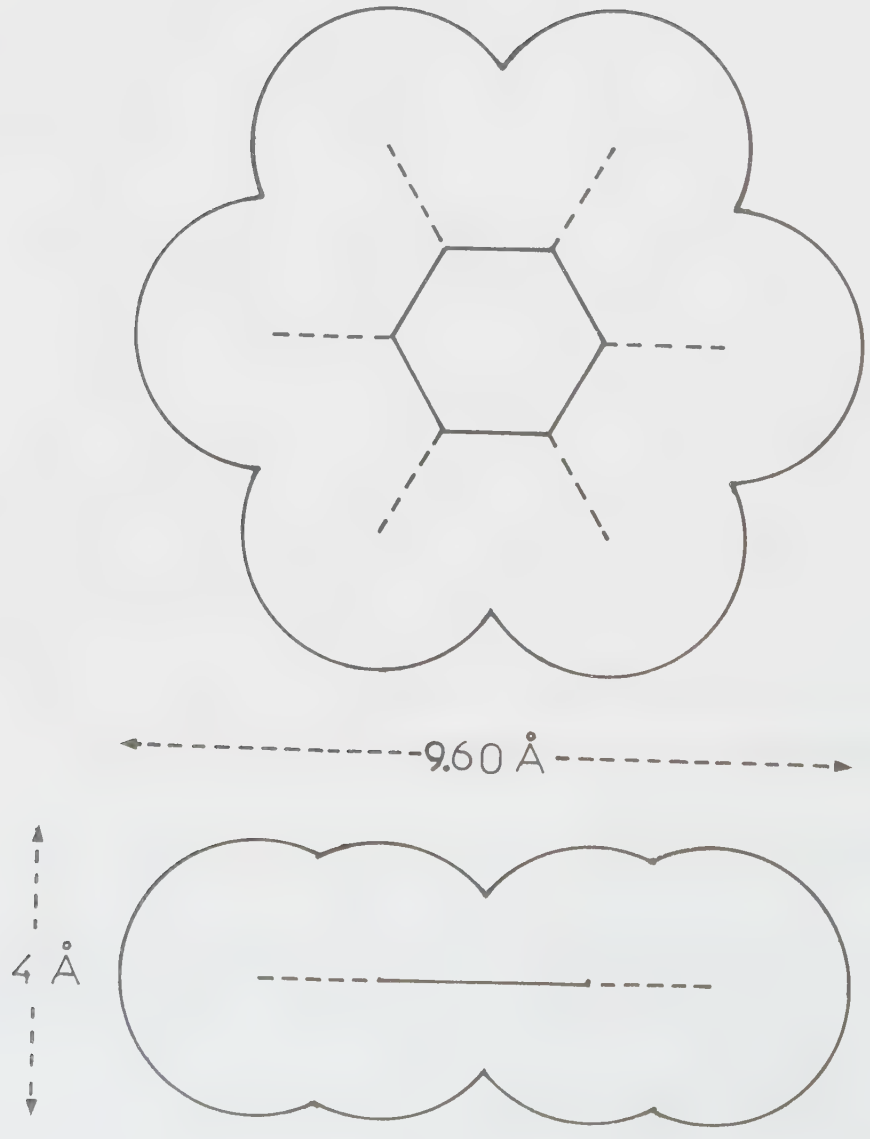
Suivant la nature des voisins, l'une des orientations peut être favorisée énergétiquement (1), mais souvent plusieurs orientations d'énergie voisine

FIG. 1

C—C = 1.39 Å
C—Cl = 1.70
C—Me = 1.54

rayon Cl = 1.86
Me = 2.00

enveloppe C–Cl = 3.56
C–Me = 3.54



peuvent coexister. La réorientation se fait alors suivant le cas, entre orientations indiscernables ou non : dans tous les cas elle sera désignée, par la suite, par le terme de rotation gênée.

Réorientation pseudo-sénaire de la molécule.

La rotation de toute la molécule autour de son axe pseudo-sénaire peut être envisagée en phase solide même à des températures très basses, car elle ne nécessite pas un volume supérieur à celui occupé par la molécule.

Les six orientations moléculaires possibles par rapport aux axes cristallins sont représentées symboliquement sur la Figure III.

Suivant le nombre d'atomes de chlore et de groupements méthyle et leurs positions respectives sur le cycle benzénique, ces six orientations permises peuvent être totalement ou partiellement discernables par rapport aux axes cristallins.

Le passage d'une orientation à l'autre sera par la suite désigné sous le nom de réorientation sénaire ou pseudo-sénaire.

Les deux types de mouvements ont été observés expérimentalement par plusieurs méthodes.

FIG. 2

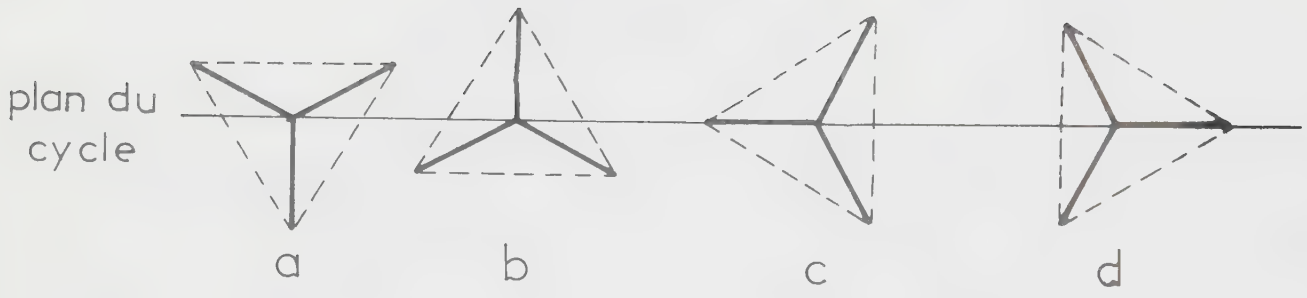
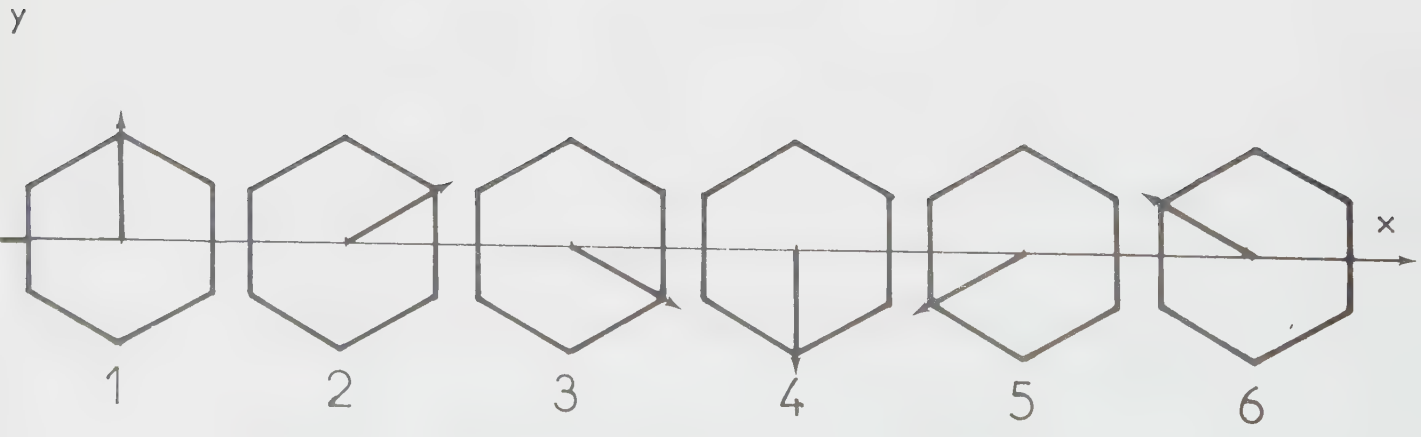


FIG. 3



III.1 - MESURES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE LARGE BANDE.

Les mesures ont été effectuées pour tous les composés entre 80 et 300 K. Elles sont résumées dans le Tableau I et sur la Figure IV (2 à 6).

Dans tous les cas les groupements méthyle se réorientent avec une fréquence supérieure à 10^4 Hz aux températures inférieures à 100 K. Dans le cas de l'HMB, les mesures effectuées à partir de 2 K montrent que cette rotation gênée est préservée jusqu'à cette température. Il est logique de supposer qu'il en est de même pour les autres composés ; la taille des atomes de chlore, très voisine de celle des groupements méthyle n'augmente pas la gêne stérique s'opposant à la rotation.

Un important domaine de diminution du second moment, entre 150 et 260 K, met en évidence le mouvement de réorientation pseudo-sénaire de la molécule, lorsqu'il atteint une fréquence de 10^4 Hz.

III.2 - MESURES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE HAUTE RESOLUTION.

Les mesures des temps de relaxation spin

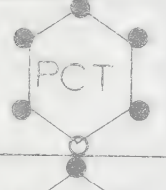
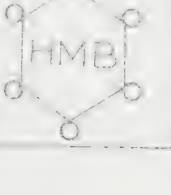
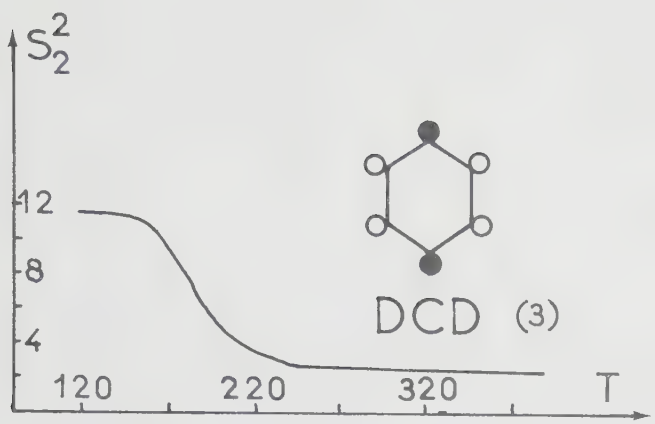
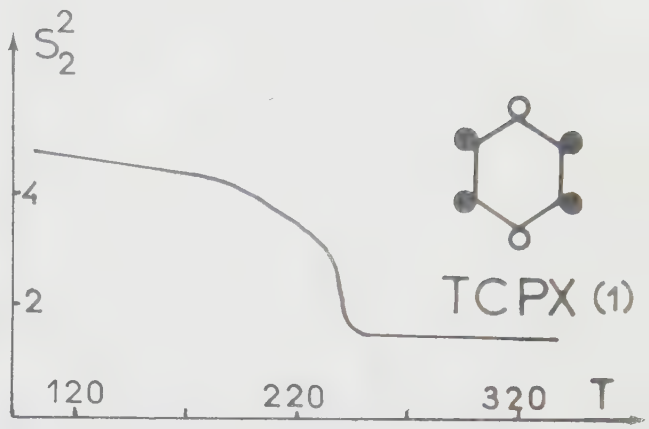
Composé	Réseau rigide	Zone de rétrécissement de S_2^2	Rotation des CH_3	Zone de rétrécissement de S_2^2	Rotation des CH_3 + Rotation sénaire
DCD	S_2^2 calc > 26 g^2 S_2^2 exp —— (3)	(110 K limite des mesures)	S_2^2 calc = —— S_2^2 exp = 11,4 g^2 110 < T < 140 K	E_A = 4,7 kcal $mole^{-1}$ 160 à 220 K	S_2^2 calc = —— S_2^2 exp = 2,5 g^2 T > 220 K
TCPX	S_2^2 calc —— S_2^2 exp —— (1)	(100 K limite des mesures)	S_2^2 calc = 6,1 g^2 S_2^2 exp = 4,5 g^2 100 < T < 150 K	E_A = 7,2 kcal $mole^{-1}$ 150 à 245 K	S_2^2 calc = 1.54 g^2 S_2^2 exp 1.5 g^2 T > 245 K
 PCT	S_2^2 calc —— S_2^2 exp —— (1)	(100 K limite des mesures)	S_2^2 calc = 5,6 g^2 S_2^2 exp = 3,5 g^2 100 < T < 195 K	E_A = —— 195 à 265 K	S_2^2 calc = 1.40 g^2 S_2^2 exp = 1. g^2 T >
CPMB	S_2^2 calc ~ 40 g^2 S_2^2 exp —— (4)	(100 K limite des mesures)	S_2^2 calc = —— S_2^2 exp = 11,5 g^2 100 < T < 170 K	E_A = 5,7 kcal $mole^{-1}$ 170 à 210 K	S_2^2 cal —— S_2^2 exp T >
TCTMB	S_2^2 calc = 28.4 g^2 S_2^2 exp —— (2)	(100 K limite des mesures)	S_2^2 calc = 8,7 g^2 S_2^2 exp = 8,2 g^2 100 < T < 180 K	E_A = —— 180 à 260 K	S_2^2 calc = S_2^2 exp T >
 HMB	S_2^2 calc = 32,7 g^2 S_2^2 exp ~18,5 g^2 (4-5) rot CH_3 m à T < 50K	0 à 50 rétrécissement progressif	S_2^2 calc = 16,4 g^2 S_2^2 exp = 12-15 g^2 50 < T < 150 K	E_A = —— 150 à 200 K	S_2^2 calc —— S_2^2 exp T >

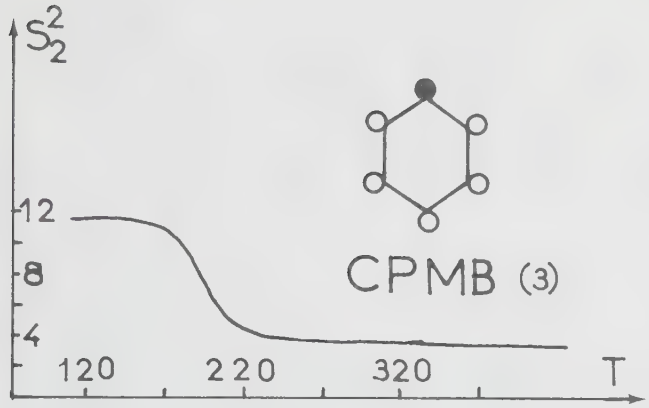
TABLEAU I

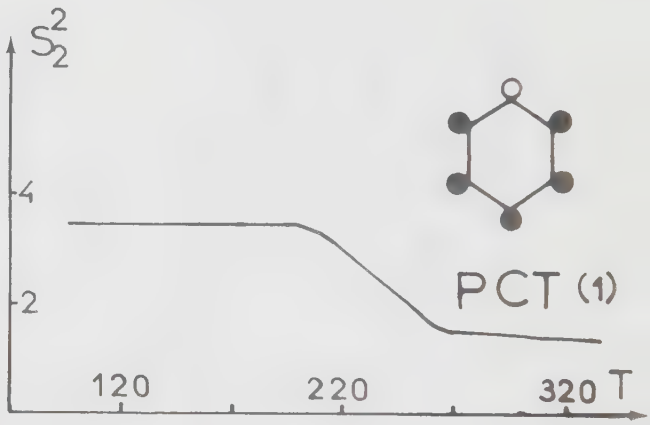
RMN large bande - Zones de rétrécissement - Comparaison avec les données théoriques

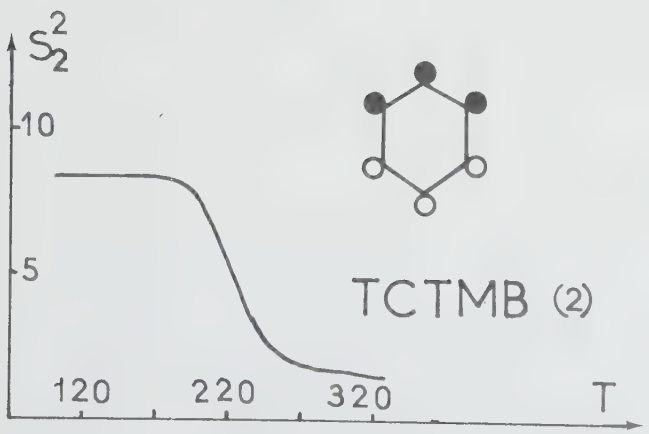
FIG. 4 S_2^2 (gauss^2) = F [T (K)]

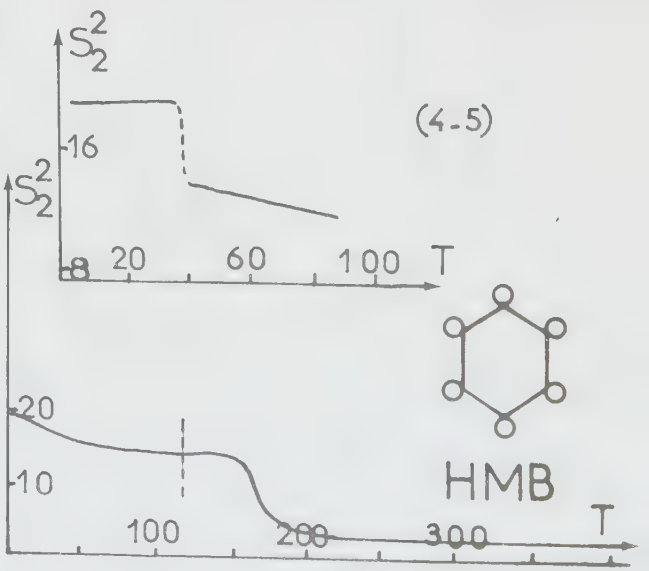


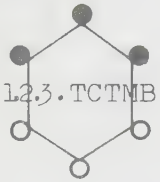
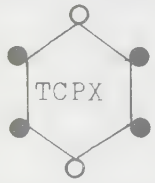










Composé	Rotation gênée des CH_3	Réorientation pseudo-sénaire
HMB	min T_1 à 73,5 K $T < 116$ K E = 1,9 (4-6) kcal mole^{-1} $T > 116$ K E = 1,6 (4) et 1,4 (6) kcal mole^{-1} discontinuité de T_1 à 116 K	min T_1 à 265 K $T < 265$ K E = 6,7 (4) et 6,1 (6) kcal mole^{-1} (a) $T > 265$ K E = 8,2 (6) (a)
 1.2.3.TCTMB	$80 < T < 110$ K E = 0,5 kcal mole^{-1} (7) $110 < T < 170$ K E = 1,5 kcal mole^{-1} (7)	min T_1 à 292 K $T = 292$ K E = 12,4 kcal mole^{-1} (7) (b) $T > 292$ K E = ——— (a) $T < 292$ K E = 11,2 kcal mole^{-1} (a)
DCD	$80 < T < 140$ K E = 1 kcal mole^{-1} (7)	min T_1 à 280 K $T = 280$ K E = 8,6 kcal mole^{-1} (7) (b) $T > 280$ K E = 6.3 kcal mole^{-1} (a) $T < 280$ K E = 9,5 kcal mole^{-1} (a)
 TCPX	$80 < T < 130$ K E = 1 kcal mole^{-1} (7)	min T_1 à 320 K $T = 320$ K E = 10,5 kcal mole^{-1} (7) (b) $T > 320$ K E = 8 kcal mole^{-1} (a) $T < 320$ K E = 11 kcal mole^{-1} (a)

RMN HAUTE RESOLUTION

(a) E calculé à partir de la courbe Log $T_1 = f(1/T)$

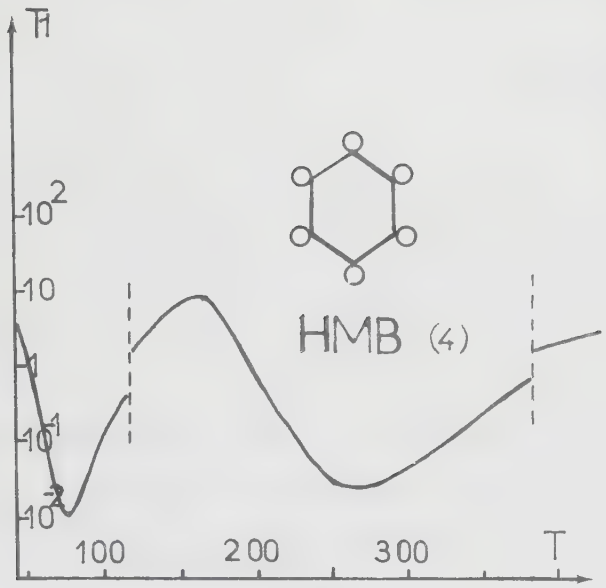
(b) E calculé au minimum de T_1 tel que $\omega\tau_c = 0,6$

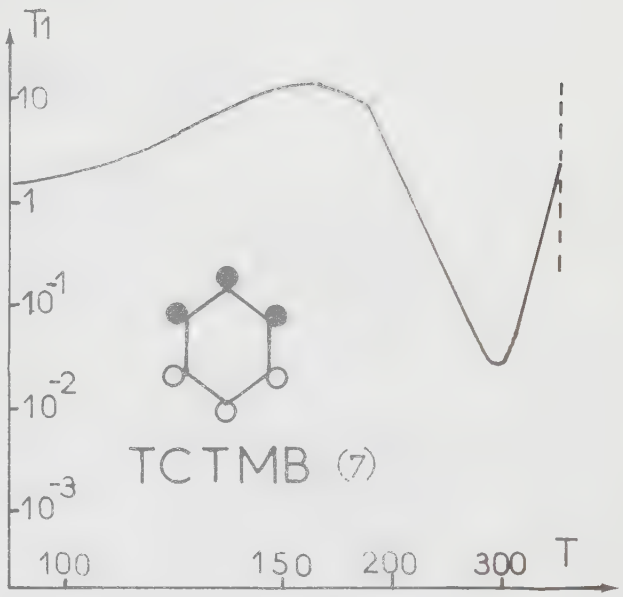
$$Q = R\left[\delta(\text{Log}\,\tau_c)/\delta(1/T)\right]$$

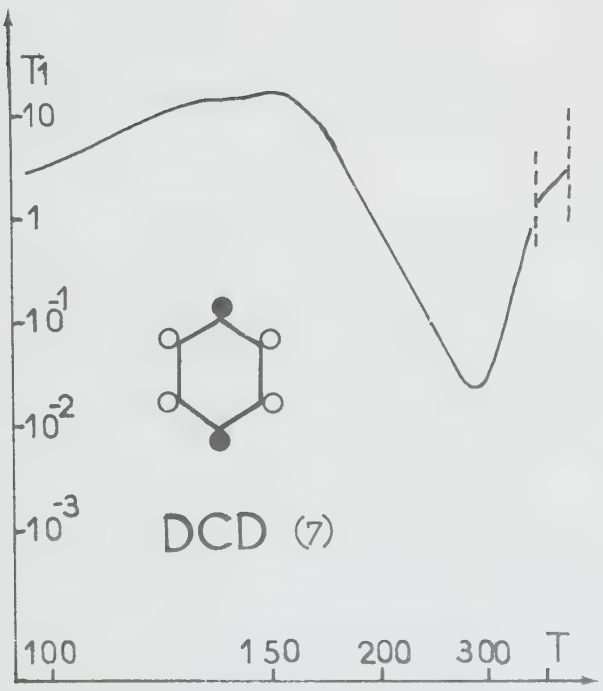
TABLEAU II

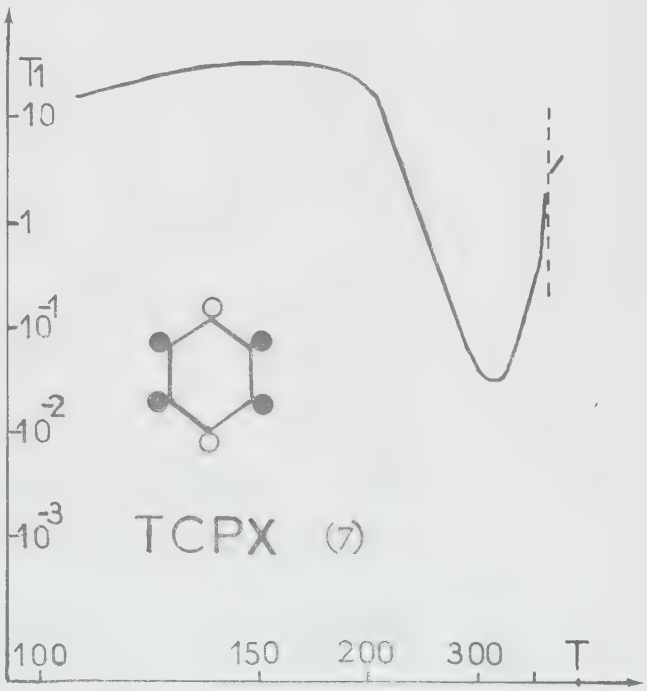
FIG.5

T_1 (sec) = F [T(K)]









réseau T_1 ont été effectuées entre 80 et 400 K pour trois des composés et entre 2 et 450 K pour l'HMB. Les résultats sont résumés dans le Tableau II et sur la Figure V (5,7,8).

III.3 - MESURES DIELECTRIQUES.

La permittivité ε' et l'absorption diélectrique ε'' des composés polaires ont été mesurées entre 100 et 350 K. Les résultats sont résumés dans le Tableau III et sur la Figure VI (9 à 13).

Dans le cas du 1.2.3.TCTMB, la réorientation pseudo-sénaire qui seule a une influence sur la valeur de la permittivité diélectrique débute vers 150 K.

IV.4 - STRUCTURES CRISTALLINES.

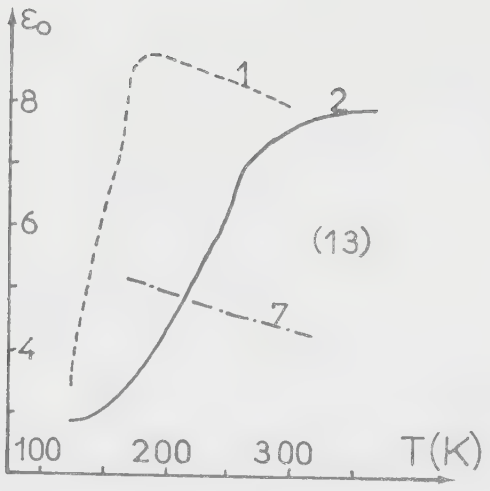
Les structures cristallines de plusieurs composés ont été déterminées à différentes températures (14 à 20). Les résultats obtenus à 300 K sont résumés dans le Tableau IV.

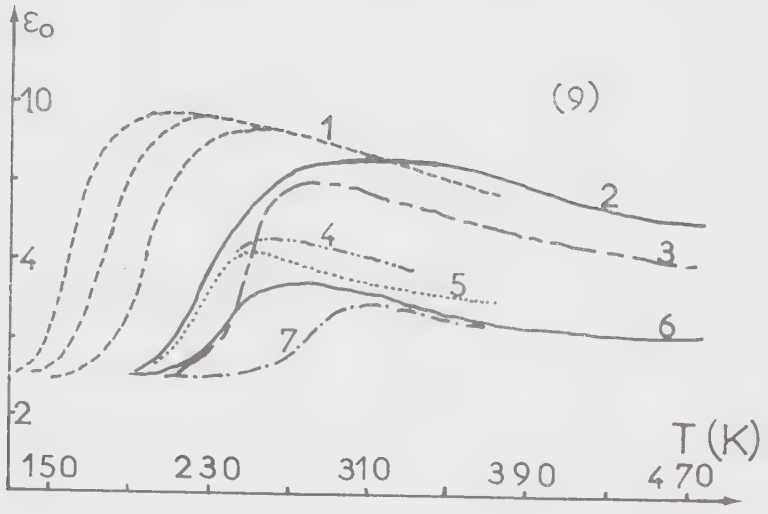
Dans la plupart des cas, à température ambiante, les mesures radiocristallographiques mettent en évidence un désordre orientationnel : atomes de chlore et groupements méthyle sont répartis avec une égale probabilité ou non, à la place de chacun des sites occupés par les six substituants sur le cycle carboné.

TABLEAU [illegible]

MESURES DIELECTRIQUES

Composé	Moment dipolaire (Debye)	Réorientation pseudo-sénaire E
HMB	0 D	
CPMB	1,87 D (8)	9,9 kcal mole^{-1} (11)
1.2.DCTMB	2,94 D (8)	7,7 kcal mole^{-1} (9)
1.4.DCTMB (DCD)	0,25 D (8)	——
1.2.3.TCTMB	3,15 D (9)	10,2 kcal mole^{-1} (9) 5,7 kcal mole^{-1} (11)
1.2.4.TCTMB	1,85 D (8)	10,6 kcal mole^{-1} (10)
2.4.6.TCTMB	0,1 D (8)	——
TCPX	0 D	——
TCOX	2,67 D (8)	——
PCT	1,55 D (8)	12,1 kcal mole^{-1} (9)
HCB	0 D	——


ε₀
8
6
4
1
2
7
(13)
100
200
300
T(K)


ε₀
10
4
2
(9)
1
2
3
4
5
6
7
150
230
310
390
470
T(K)

1
2
3
4
5
6
7

• Cl ∘ CH3

FIG. 6

TABLEAU IV

STRUCTURES CRISTALLINES

Composé	M ($g\ mole^{-1}$)	T_f (K)	Groupe spatial	Paramètres à 300 K (Å)	Désordre orientationnel	Réf.
HMB	162,1	437	$P\bar{1}$ Z = 1	a=8,92 b=8,86 c=5,30 α=44,5 β=116,7 γ=119,6	Invisible	
HCB			$P_{21/c}$ Z = 2	a=8,08 b=3,87 c=16,65 β=117,0	Invisible	
CPMB	182,7	428	$P_{21/m}$ Z = 2	a=8,92 b=7,29 c=8.84 β=119,84	Cl en S_3, S_4 et S_5 Cl en S_1 et S_2	
1.2.DCTMB	203,13		$P_{21/c}$ Z = 2	a=8,16 b=3,98 c 16.95 β=116,4	Cl en S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6	
1.2.4.TCTMB	223,5	463-488	$P_{21/a}$ Z = 2	a=17,31 b=3,88 c=8,22 β=119,55	Cl en S_1, S_2, S_3, S_4, S_5,	
1.2.3.TCTMB	223,54		$P_{21/c}$ Z = 2	a=8,22 b=3,83 c=17,16 β=119,20	Cl en S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6	
DCD	203,12		$P_{21/a}$ Z = 2	a=17,05 b=3,96 c=8,26 β=117,5	Cl en S_1, S_2, S_3 existe même à 120 K	

Les études précisent en outre la position des molécules dans le cristal : il y a superposition très compacte de molécules parallèles les unes aux autres le long de l'axe b, Fig. VII. Entre les piles ainsi formées, les contacts moléculaires sont peu nombreux.

III.5 - MESURES CALORIMETRIQUES.

Seuls les deux composés extrêmes de la série, HCB et HMB, ont été étudiés jusqu'au présent travail par calorimétrie entre 20 et 300 K (20,21).

HCB ne présente aucune anomalie de la chaleur spécifique : la réorientation sénaire, mise en évidence par les mesures de résonance nucléaire quadrupolaire (22) semble se faire entre orientations totalement indiscernables malgré une déformation des liaisons C-Cl hors du plan (23). Cette déformation des liaisons, alternativement d'un côté et de l'autre du plan devrait, si elle était suffisante conduire à l'apparition de deux orientations discernables de la molécule dans le cristal, représentées schématiquement sur la Figure VIII.

HMB présente une anomalie de chaleur spécifique de type λ, à 116,48 K, (21) à laquelle sont associées une augmentation d'enthalpie de 267.8 cal. $mole^{-1}$ et une augmentation d'entropie de 2.307 u.e.

FIG. 7

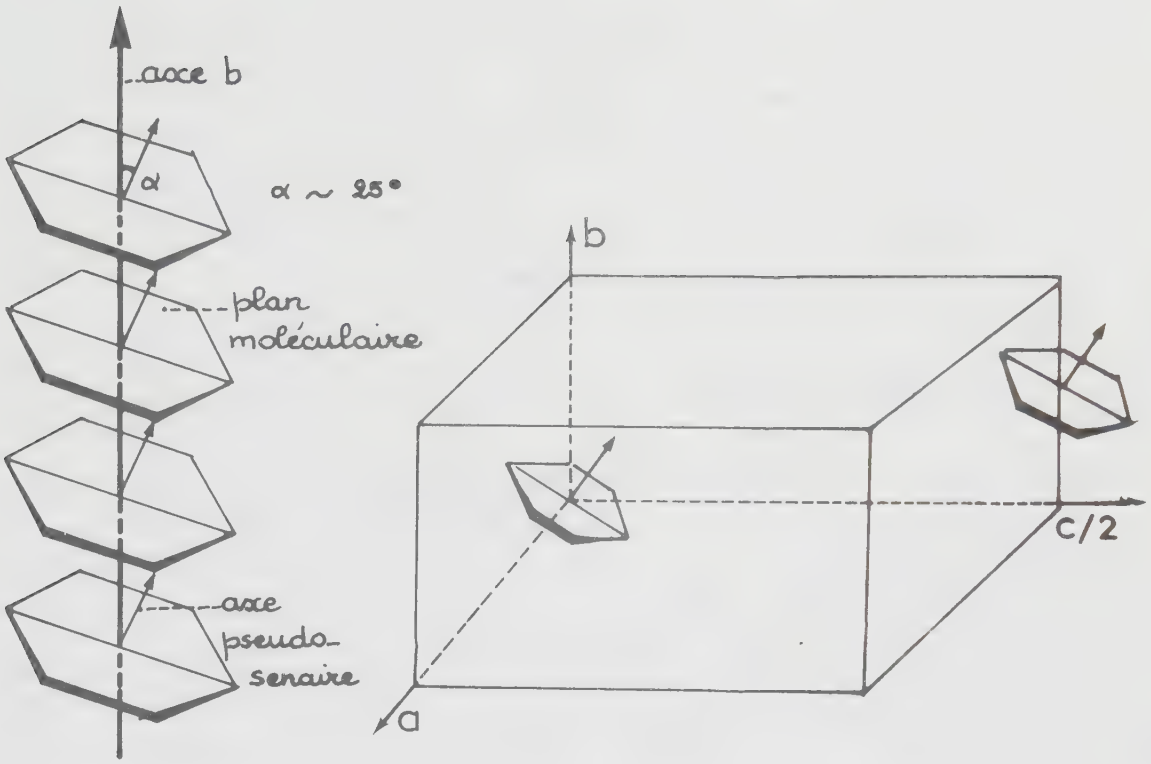
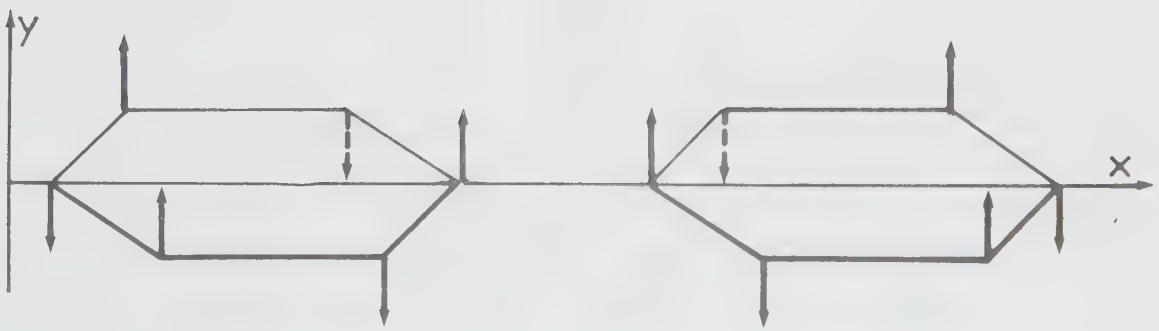


FIG. 8



La mesure de la chaleur spécifique d'autres dérivés chlorés de l'HMB s'avérait indispensable pour compléter l'étude des réorientations moléculaires.

B I B L I O G R A P H I E

1) A. TRAMER, Z. TOMCZACK. Spectrochimica Acta, 24A, 2051 (1968

2) C. BROT, I. DARMON. J. Chim. Phys., 63, 100 (1966)

3) C. BROT, I. DARMON. J. Chim. Phys., 64, 1061 (1967)

4) M. EVENO, J. MEINNEL. J. Chim. Phys., 63, 108 (1966)

5) P.S. ALLEN, A. COWKING. J. Chem. Phys., 47, 4286 (1967)

6) Z.M. EL SAFFAR. J. Chem. Phys., 36, 1093 (1962)

7) H.W. BERNARD, J.E. TANNER, J.G. ASTON. J. Chem. Phys., 50, 5016 (1969)

8) J.M. CHEZEAU, J.H. STRANGE, C. BROT. J. Chem. Phys., 56, 1380 (1972)

9) A.L. Mc CLELLAN. "Tables of Experimental Dipole Moments." W.H. Freeman, London (1963)

10) C. BROT, I. DARMON. J. Chem. Phys., 53, 2771 (1970)

11) A. TURNEY. Proc. Inst. Elec. Eng., 100, 46 (1953)

12) Y. BALCOU, J. MEINNEL. J. Chim. Phys., 63, 114 (1966)

13) S.O. MORGAN. Ann. N. Y. Acad. Sci., 40, 357 (1940)
H. WHITE, B.S. BIGGS, S.O. MORGAN. J. Am. Chem. Soc., 62, 16 (1940)

14) A. TULINSKY, J.G. WHITE. Acta Cryst., 11, 7 (1958)

15) G.P. CHARBONNEAU, J. TROTTER. J. Chem. Soc., A, 1267 (1968)

16) G.P. CHARBONNEAU, J. TROTTER. J. Chem. Soc., A, 2032 (1967)

17) G.P. CHARBONNEAU, M. SANQUER, J. MEINNEL. J. Chim. Phys., 64, 273 (1967)

18) R. FOURME. Thèse Paris (1970)
R. FOURME. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 17, 223 (1972)

19) J.C. MESSAGER, J. BLOT. Comptes Rendus. Mars 1971.

20) D.L. HILDENBRAND, W.R. KRAMER, D.R. STULL. J. Phys. Chem., 62, 958 (1958)

21) M. FRANKOSKY, J.G. ASTON. J. Phys. Chem., 69, 3126 (1965)

22) I. TATZUZAKI. J. Phys. Soc. Japan, 14, 578 (1959)

23) A.M. LEVELUT, M. LAMBERT. Communication privée.

C H A P I T R E IV

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV.1 - PRINCIPE.

La chaleur spécifique à pression constante, Cp, d'un système quelconque est définie par la relation :

$$Cp = \frac{\delta Q}{\delta T} \simeq \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

ΔT est la variation de température correspondant à la variation d'énergie ΔQ.

L'appareil utilisé est un calorimètre adiabatique classique où l'énergie ΔQ est fournie au système sous forme d'énergie électrique, ce qui nécessite l'emploi d'un dispositif cryogénique.

Pour que toute l'énergie fournie soit absorbée par le système et par lui seul, il doit être thermiquement isolé du milieu extérieur. Les échanges thermiques sont de trois sortes :

- convection dans les gaz
- conduction à travers les solides
- rayonnement entre surfaces réfléchissantes ou absorbantes.

La convection est supprimée en plaçant le système à étudier dans un milieu où règne un vide aussi

poussé que possible. Ceci entraîne l'utilisation d'une enceinte étanche reliée à un groupe de pompage.

La conduction est réduite en suspendant le système par un fil fin isolant.

Les échanges par rayonnement sont éliminés en entourant le système d'un écran thermique dont la surface, continuellement maintenue à la température du système étudié, possède les mêmes propriétés d'émission et d'absorption. L'égalité des températures est assurée par un dispositif de régulation automatique ou manuel.

IV.2 - APPAREILLAGE.

a) Cryostat

Le cryostat est composé de deux récipients cylindriques concentriques en acier inoxydable. Le récipient extérieur (1), 24 cm de diamètre et 100 cm de hauteur, est destiné à recevoir de l'azote liquide. Le récipient intérieur (2), 16 cm de diamètre et 75 cm de hauteur, est destiné suivant les cas à recevoir de l'hélium ou de l'azote liquide, Fig. (I).

Un système de remplissage automatique, construit au laboratoire, permet de maintenir le niveau d'azote liquide entre deux limites déterminées par des cryosondes.

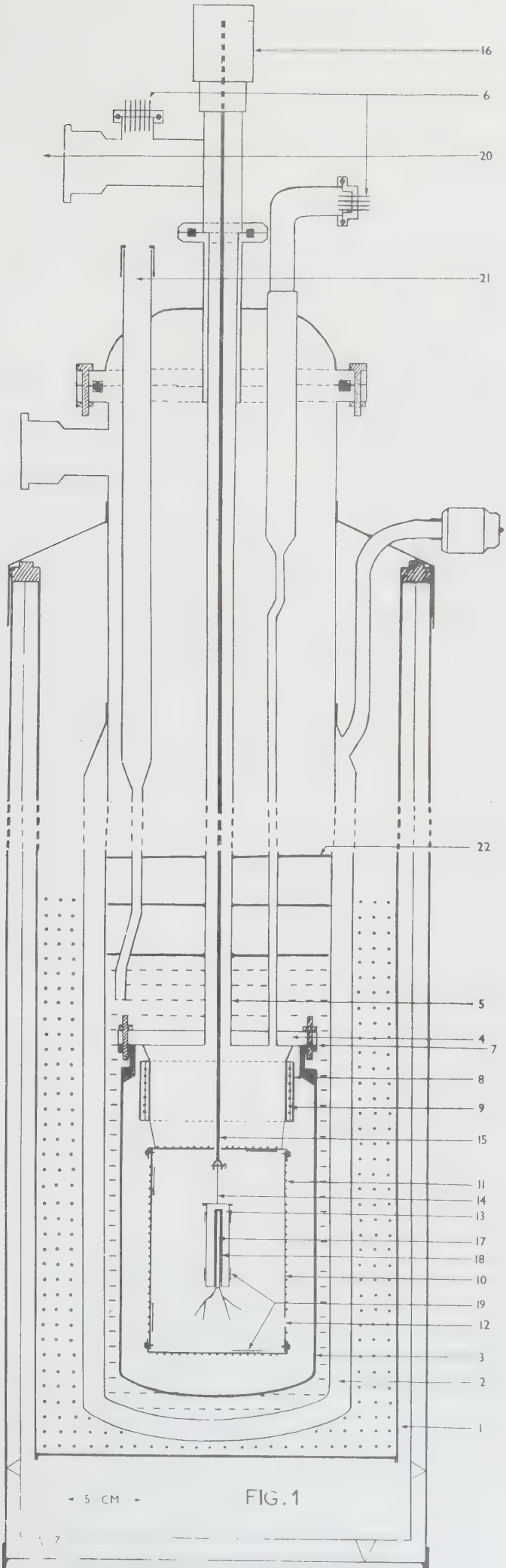


FIG. 1

FIGURE I

APPAREILLAGE

1) récipient extérieur à azote liquide
2) récipient intérieur à hélium liquide
3) enceinte à vide
4) bride supérieure de l'enceinte à vide
5) tube de pompage, support et passage des fils
6) passages électriques étanches
7) joint téflon
8) anneau écran thermique
9) résistance chauffante
10) écran thermique
11) résistance chauffante
12) passage des fils électriques
13) porte-échantillon
14) fil nylon
15) fil acier
16) partie mobile permettant d'ajuster la hauteur du porte-échantillon dans l'enceinte
17) thermomètre à résistance de platine
18) résistance de chauffage de l'échantillon
19) fixation des thermocouples différentiels
20) raccord sur circuit de pompage
21) canne de remplissage du récipient intérieur
22) écrans thermiques

b) Enceinte à vide

L'enceinte à vide est un récipient cylindrique en cuivre doré (3) (2 mm d'épaisseur), de 12 cm de diamètre et 22 cm de hauteur, démontable en deux parties. Elle est plongée à l'intérieur du cryostat, dans le fluide cryogénique.

La partie supérieure constituée par une bride d'acier inoxydable (4) se prolonge par un tube (5) relié au circuit de pompage, Fig. (I). Ce tube sert également de support à l'enceinte et de passage pour les fils électriques nécessaires aux différents circuits de mesure et de régulation. Les fils sortent à l'extérieur par des passages étanches isolés (6).

L'étanchéité entre les deux parties est assurée par un joint de téflon (7) de 3/10 de mm d'épaisseur, serré au moyen de 24 écrous.

c) Ecrans thermiques

Les écrans thermiques sont au nombre de deux.

Le premier (8) est constitué de deux anneaux concentriques en cuivre doré, entre lesquels est bobinée une résistance chauffante (9) (50 Ω environ, constantan de 2/10 de mm de diamètre) isolée et fixée par un vernis General Electric (n° 7031), résistant aux très basses températures. Cet anneau

est suspendu à la partie supérieure de l'enceinte à vide par des vis et des fils de nylon, Fig. (I). Tous les fils électriques nécessaires aux différents circuits de mesure et de régulation sont bobinés autour de cet anneau, avec une longueur suffisante pour assurer leur équilibre thermique.

Le second écran est un récipient cylindrique de cuivre mince doré (10) (0,3 mm d'épaisseur) de 9 cm de diamètre et 13 cm de hauteur. Suspendu par des fils de nylon à l'anneau (8), il entoure totalement le système à étudier. Pour permettre l'introduction de ce dernier, cet écran se compose de trois parties démontables, munies chacune d'une résistance chauffante (constantan de 2/10 de mm d'épaisseur), dont la valeur est proportionnelle au poids des différentes parties (11). Avant de pénétrer à l'intérieur de cette enceinte par l'ouverture (12) pour arriver au porte-échantillon, les fils électriques sont bobinés sur la partie médiane de l'enceinte et maintenus en étroit contact thermique avec celle-ci par du vernis General Electric.

d) Le porte-échantillon

Le porte-échantillon (13) est un tube cylindrique (A) comportant en son centre un logement (B) destiné à recevoir un thermomètre à résistance de platine (17) et une résistance de chauffage (18).

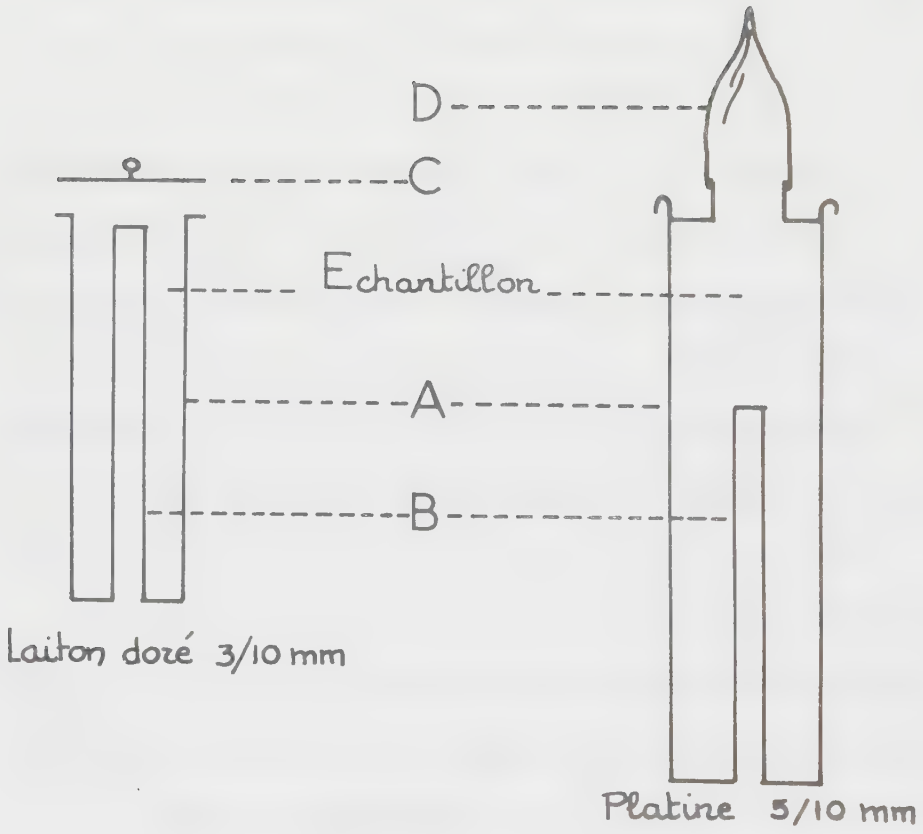


FIG. 2 Porte-Echantillon

Il est suivant le cas en laiton mince doré ou en platine, Figs (I et II).

Pour éviter de masquer les effets thermiques faibles, la capacité calorifique du porte-échantillon ne doit pas être trop élevée par rapport à celle du produit qu'il contient. C'est pourquoi le porte-échantillon destiné à recevoir les dérivés hexasubstitués chloro-méthylés du benzène, souvent disponibles en faibles quantités (10 g) a été construit en laiton mince doré (0,3 mm d'épaisseur) plus rigide mécaniquement que le cuivre de même épaisseur. L'ouverture large, Fig. (II), permet une introduction facile des produits à point de fusion élevé, qui à température ambiante sont utilisés sous forme de poudre. Un piston de laiton s'adaptant sur l'ensemble permet de comprimer le produit et d'augmenter ainsi la conductivité thermique, sans alourdir et compliquer l'ensemble par l'introduction d'échangeurs thermiques métalliques.

La fermeture étanche de l'ensemble est également simplifiée au maximum puisqu'elle est assurée par la soudure directe du couvercle (disque de laiton mince doré (C)) sur la couronne supérieure qui termine le cylindre. Ce mode de fermeture ne permet pas l'introduction d'un gaz d'échange thermique (tel l'hélium sous faible pression), après évacuation de l'air contenu dans le produit.

Le porte-échantillon de platine est plus indiqué pour les produits corrosifs, liquides à température ambiante. Comme le précédent, c'est un tube cylindrique (A) muni d'un logement en son centre (B), et terminé par un tube de cristal (D). Il peut être relié à un circuit de pompage pour dégazer l'échantillon avant l'introduction d'hélium gazeux et la fermeture par scellement.

Dans tous les cas, le porte-échantillon est suspendu par un fil de nylon (14) à une tige d'acier (15), Fig. (I). Celle-ci est fixée à l'extrémité du tube (5) sur une partie mobile coulissante (16) qui permet d'ajuster la hauteur de l'échantillon à l'intérieur de l'écran thermique, dans l'enceinte vide.

IV.3 - CIRCUITS DE POMPAGE.

Le circuit de pompage, Fig. (III), est essentiellement constitué d'une pompe mécanique à palette (Baudoin type 7418) destinée à assurer un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} mm de mercure, suivie d'une pompe à diffusion d'huile (Sogev D 80 H 410) qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. La pression est mesurée par une jauge à ionisation (capteur TK 3 et alimentation correspondante Leboeuf).

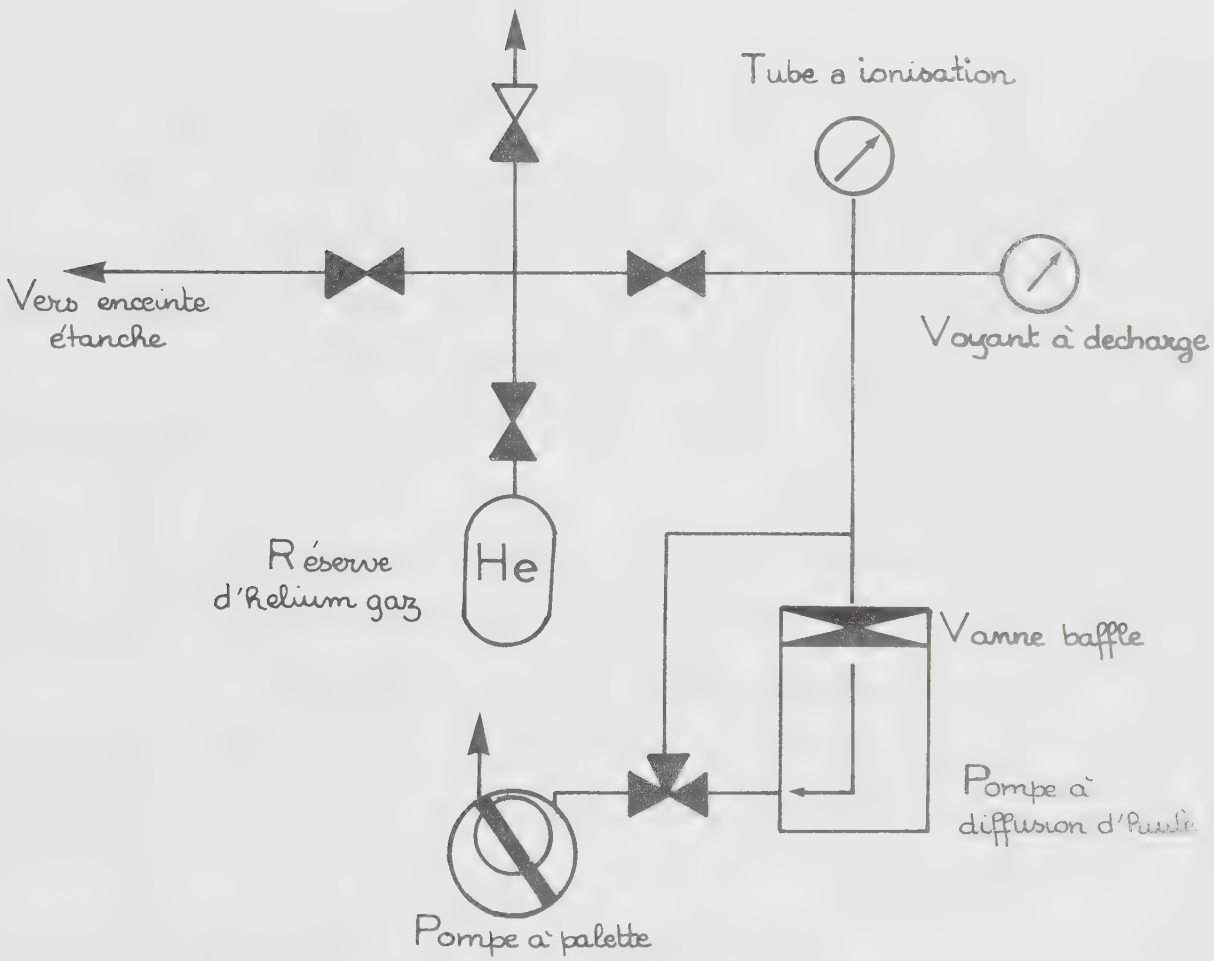


FIG. 3 Circuit De Pompage

Un système de vannes papillon et robinets permet d'isoler l'enceinte étanche ou d'y introduire éventuellement de l'hélium gazeux sous pression réduite.

IV.4 - SYSTEMES DE REGULATION.

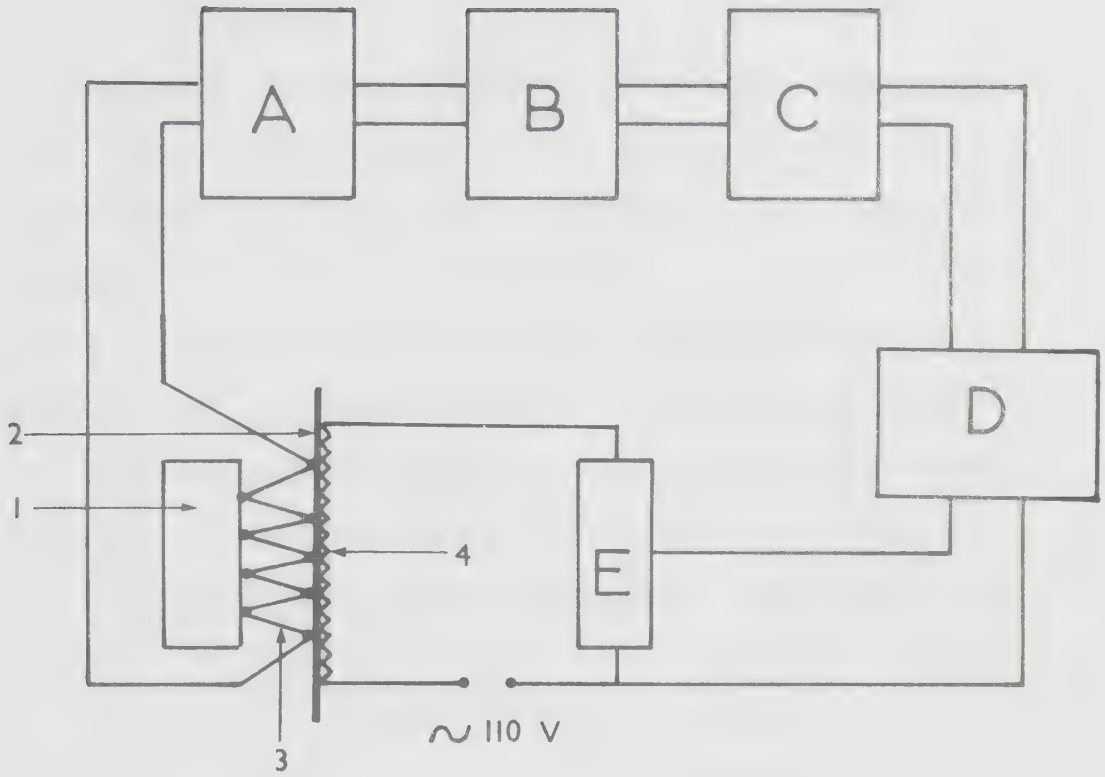
a) Régulation de l'anneau

Une batterie de thermocouples or-cobalt et argent vierge (fils de 1/10 mm de diamètre, Lyon Alemand) sert à détecter la différence de température entre l'anneau (8) et l'écran thermique (10). La tension amplifiée sert à commander un thyristor qui délivre une puissance proportionnelle au signal des thermocouples. La régulation ainsi obtenue, nécessaire pour limiter les pertes thermiques de l'écran, à température supérieure à 150 K, est réalisée à quelques dixièmes de degré près.

b) Régulation de l'écran thermique

Elle est effectuée à quelques millièmes de degré près dans presque tout le domaine de température utilisé (30 à 300 K).

Comme précédemment, une batterie de thermocouples or-cobalt et argent vierge (1/10 mm de diamètre) détecte la différence de température entre l'écran (10) et le porte-échantillon (13). Le signal obtenu est amplifié successivement par préamplificateur



A Préamplificateur
B Amplificateur - Enregistreur
C Régulateur P. I. D.
D Amplificateur Magnétique
E Thyristors

1 échantillon
2 écran thermique
3 thermocouples différentiels
4 résistance chauffante

FIG. 4

Régulation Autaumatique de Température

(microvolt indicating amplifier CAT 9835 B LEEDS NORTHRUP) et un enregistreur (speedomax série 60 000 MECI). Il est envoyé sur un régulateur à trois actions, proportionnelle, intégrale et dérivée (CAT série 60 control LEEDS NORTHRUP) puis sur un amplificateur magnétique (AMIS SERELEC). La tension finale obtenue sert à commander deux thyristors montés tête-bêche qui délivrent une puissance proportionnelle à l'intensité et à la vitesse de variation du signal primaire fourni par les thermocouples, Fig. (IV).

IV. 5 - CIRCUITS DE MESURES ELECTRIQUES.

Toutes les mesures électriques, tensions, intensités, résistances, nécessaires à la détermination de la chaleur spécifique :

$$Cp = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{V.I.t}{\Delta f(R)}$$

sont effectuées avec un potentiomètre de précision à 4 circuits indépendants (Vernier potentiometer type 4363 D Auto H. TINSLEY), alimenté par une alimentation stabilisée (Automatic current controller 5388 H. TINSLEY), complété par un galvanomètre sensible (type SR 4-45 H. TINSLEY) et une pile étalon (type WESTON 1149 H. TINSLEY). L'ensemble permet de mesurer les tensions à 0,1 μV près.

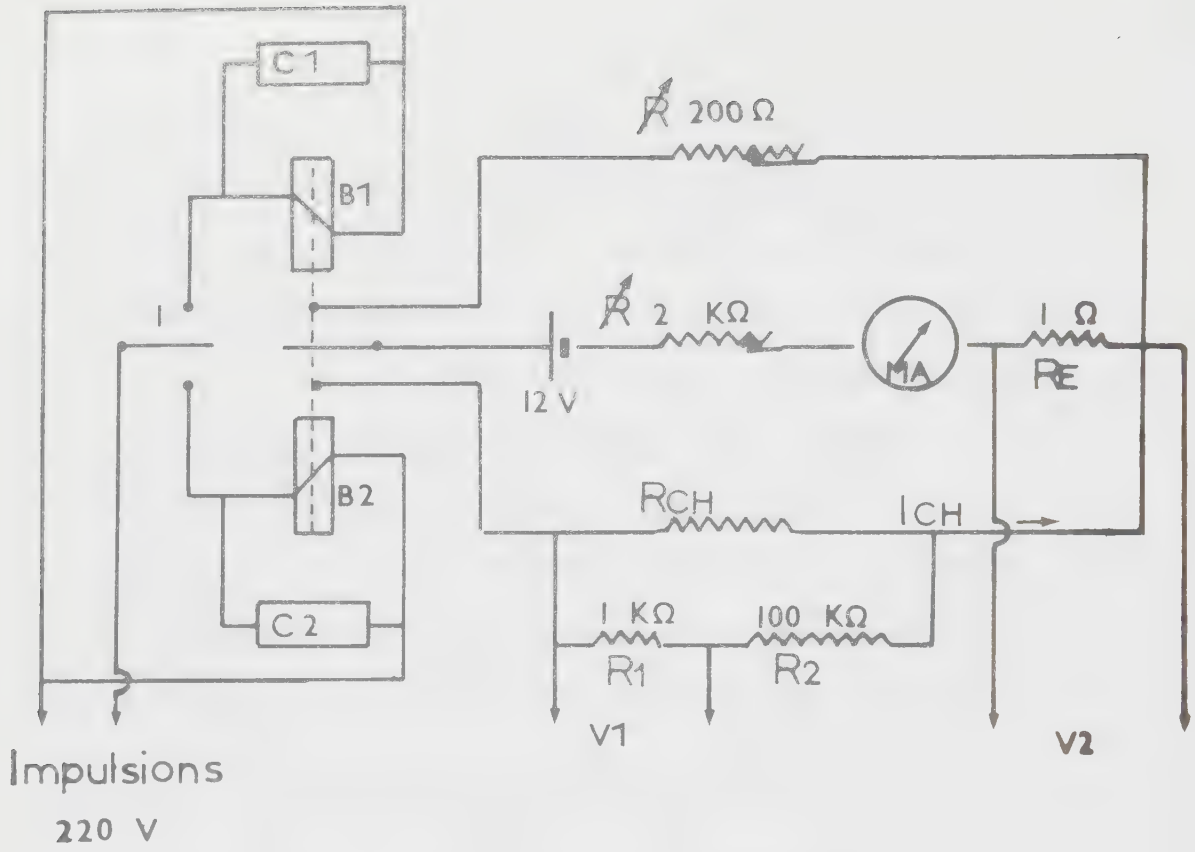
Des résistances étalons de valeurs appropriées (D.C. résistance standard type NBS LEEDS NORTHRUP) permettent la conversion des tensions en résistances ou intensités.

a) Mesure de l'énergie fournie au système

Une résistance étalon R_E de 1Ω et la résistance de chauffage du calorimètre R_{CH}, (50Ω environ, constantan de 1/10 de mm de diamètre) bobinée autour du thermomètre à résistance de platine, sont alimentées par une batterie d'accumulateurs de 12 volts (batterie monoplaque de grande stabilité Hydra). L'intensité est ajustée entre 0 et 100 mA au moyen d'une résistance variable de 0 à 2000Ω. Pour assurer à la batterie d'accumulateur un fonctionnement aussi stable que possible et éviter les brusques variations d'intensité à chaque fermeture et ouverture du circuit de chauffage, une résistance variable de 200Ω permet de remplacer la résistance de chauffage par une résistance équivalente, Fig. (V).

L'intensité de chauffage, I_{CH}, est déduite de la mesure de tension aux bornes de la résistance étalon R_E.

La tension, V_{CH}, aux bornes de la résistance de chauffage, R_{CH}, est trop élevée pour être mesurée



$$P = 101\ V_1 \left[V_2 - V_1/1000 \right]$$

FIG. 5

Circuit de Chauffage de l'Echantillon

directement sur le potentiomètre, et nécessite l'utilisation d'un diviseur de tension. Celui-ci est composé de deux résistances étalons R_1 et R_2 de 1000 Ω et 100 000 Ω respectivement, Fig. (V).

Un oscillateur à quartz (type B 1402/4 EBAUCHES) dont la stabilité est de 10^{-5} s/jour, fournit des impulsions électriques de 220 V toutes les minutes. Ces impulsions envoyées par l'intermédiaire de l'interrupteur I (Fig. V) sur l'une ou l'autre bobine B_1 ou B_2 d'un relai à verrouillage, couplées avec les compteurs d'impulsions C_1 ou C_2, servent à fermer et ouvrir le circuit et à mesurer le temps t et t' pendant et après chaque période de chauffage.

b) Mesure de la température

Suivant le domaine à étudier, le thermomètre est constitué par une résistance de germanium (germanium thermometer type 340 TEXAS INSTRUMENT entre 10 et 40 K) ou une résistance de platine (type E 109 REC Rosemont entre 30 et 500 K).

Dans les deux cas, il est alimenté en même temps qu'une résistance étalon (1000 Ω ou 100 Ω) par une batterie d'accumulateurs de 2V (pile Hydra monoplaque). Une résistance variable (200 000 Ω maximum) permet d'ajuster l'intensité

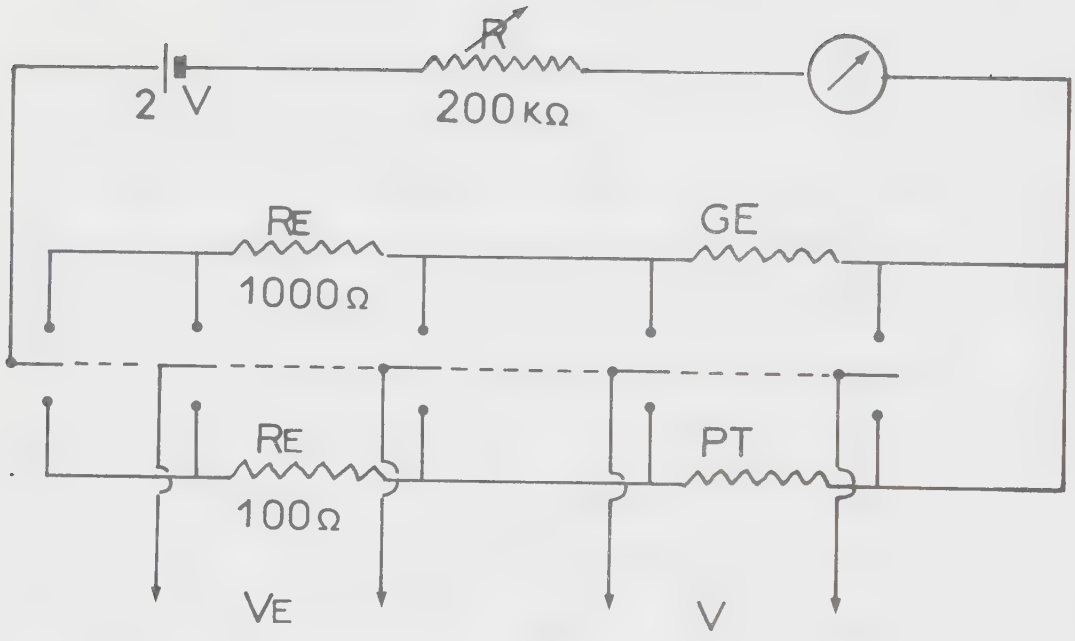


FIG. 6

Circuit de Mesure des Températures

entre 10 et 100 μA pour le thermomètre de germanium et à 1 mA pour le thermomètre de platine, Fig. (VI).

$$T = f(R) = f\left(\frac{V}{V\varepsilon} \cdot R\varepsilon\right)$$

Dans le thermomètre au germanium, la résistance mesurée est convertie en température au moyen d'une table de calibration établie pour un thermomètre de même type (RT 106 n° 1117) calibré entre 4,2 et 20,0 par Texas Instruments.

Dans le cas du thermomètre à résistance de platine, la résistance mesurée est convertie en température au moyen d'une table établie par le NBS pour un thermomètre LEEDS and NORTHRUP n° 1626890 (report of calibration n° 18.6940 of April 1966, pour $T > 80$ K - report of calibration n° 17.8239 janvier 1964, pour $10\ K < T < 90\ K$).

Une comparaison des deux thermomètres à différentes températures a donné les résultats suivants (les températures ayant été calculées avec la même table) :

Thermomètre	R (Ω)	T (°C)	ΔT
L et N	27,8112	+ 22,8861	
REC	27,8142	+ 22,9157	+ 0,030
L et N	27,5774	+ 20,5700	
REC	27,5513	+ 20,3115	- 0,258
L et N	25,4873	- 0,0654	
REC	25,4688	- 0,2476	- 0,182
L et N	4,81502	77,5563 (K)	
REC	4,81900	77,5925 (K)	+ 0,036

L'utilisation des tables de conversion, sans correction, conduit à une erreur sur la valeur absolue de la température inférieure à 0,3°C tandis que l'erreur sur les différences de températures, qui interviennent dans la détermination de Cp correspond à la précision des mesures, soit 2.10^{-3} degré environ.

IV. 6 - PREPARATION DE L'ECHANTILLON - REFROIDISSEMENT.

L'échantillon est introduit, puis scellé sous vide ou non, dans le porte-échantillon. Une fois celui-ci suspendu à sa place, les différents circuits électriques sont raccordés, les thermocouples mis en place. L'écran thermique puis l'enceinte à vide sont successivement fermés. L'ensemble est descendu dans le cryostat, relié au circuit de pompage puis refroidi avec la vitesse voulue jusqu'à la température désirée.

a) Refroidissement rapide

Ce mode de refroidissement est obtenu par introduction d'hélium gazeux sous pression réduite dans l'enceinte étanche. Cette technique permet, suivant la taille de l'échantillon et sa capacité calorifique, d'atteindre en quelques dizaines de minutes la température de l'azote liquide (80 K) à partir de la température ambiante (300 K).

v ~ quelques degrés par minute.

b) Refroidissement moyen

Un refroidissement à vitesse moyenne est obtenu en isolant l'enceinte étanche du circuit de pompage. La pression résiduelle qui s'établit permet des échanges thermiques qui portent la température de l'échantillon de 300 K à 80 K en quelques heures.

v ~ quelques dizaines de degrés par heure.

c) Refroidissement lent

L'enceinte étanche étant reliée au circuit de pompage ($p \sim 10^{-5}$ mm de mercure) et les régulations hors service comme précédemment, l'échantillon se refroidit de 300 à 80 K en une quinzaine d'heures.

v ~ quelques degrés par heure.

d) Refroidissement ou réchauffement très lent

En déplaçant le point de consigne du système de régulation de l'écran thermique qui entoure l'échantillon, il est possible de maintenir entre les deux un gradient de température constant, positif ou négatif. Les échanges thermiques qui en résultent permettent de faire varier très lentement la température du système, à partir d'une valeur donnée.

v ~ quelques fractions de degré
ou quelques degrés en quelques heures.

Quel que soit le mode de refroidissement

choisi, lorsque la température désirée est atteinte, elle peut être maintenue à cette valeur pendant de longues périodes. Ces différentes possibilités sont importantes dans le cas de transitions très lentes, accompagnées ou non de phénomènes d'hystérésis, lorsque les équilibres thermodynamiques sont très longs à obtenir.

IV. 7 - REALISATION D'UNE MESURE DE CHALEUR SPECIFIQUE.

Lorsque la température voulue de l'échantillon est atteinte, que le vide régnant dans l'enceinte étanche est suffisant, les régulations sont mises en marche. Après stabilisation de la température, les mesures sont alors effectuées en plusieurs étapes :

- mesure de la température initiale T_i à intervalles réguliers de 10 minutes, pendant deux ou trois intervalles successifs.

- fermeture du circuit de chauffage de l'échantillon, pendant le temps t, durant lequel la puissance de chauffage est mesurée toutes les minutes :

$$P_{CH} = I_{CH} \cdot V_{CH}$$

- mesure de la température finale T_f à intervalles réguliers de 10 minutes jusqu'à l'équilibre thermodynamique et thermique du système. Celui-ci est atteint lorsque la température reste constante durant plusieurs

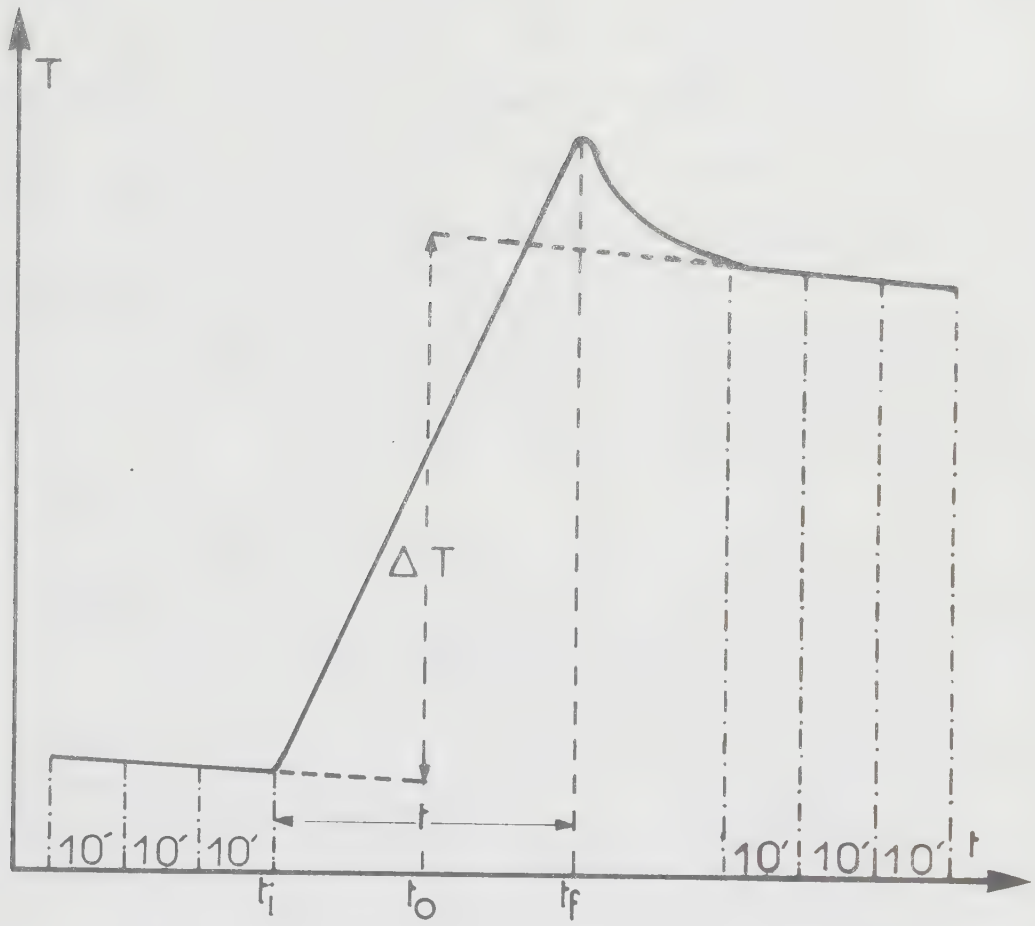


FIG. 7

Mesure de la Chaleur Spécifique

mesures successives ou lorsque la variation de température, uniquement due aux échanges thermiques avec l'extérieur (pas toujours négligeables), est linéaire. C'est le deuxième cas qui est généralement observé avec l'appareil utilisé, malgré une bonne régulation de l'écran thermique, Fig. (VII).

Les températures initiale et finale sont alors calculées par extrapolation linéaire au temps $t_o = \frac{t_i + t_f}{2}$ Fig. (VII).

$$C_m = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{I_{CH} \cdot V_{CH} \cdot t}{\Delta T} \qquad \begin{cases} T_m = \frac{T_i + T_f}{2} \\ \Delta T = T_f - T_i \end{cases}$$

La capacité calorifique, C', du porte-échantillon seul et de ses accessoires (thermocouples, thermomètres...) est mesurée dans les mêmes conditions.

La chaleur spécifique molaire d'un composé se déduit de ces deux séries de mesures.

$$\overline{Cp} \text{ molaire} = \left[C - C'\right] \frac{M}{m}$$

C = capacité calorifique du porte-échantillon et du composé

C' = capacité calorifique du porte-échantillon

M = masse moléculaire du composé

m = masse de produit utilisé pour la mesure.

IV. 8 - ETUDE DIRECTE D'UN CHANGEMENT DE PHASE OU D'UNE TRANSITION.

Lorsqu'une transition isotherme ou quasi-isotherme (changement de phase cristalline, fusion, etc ...)

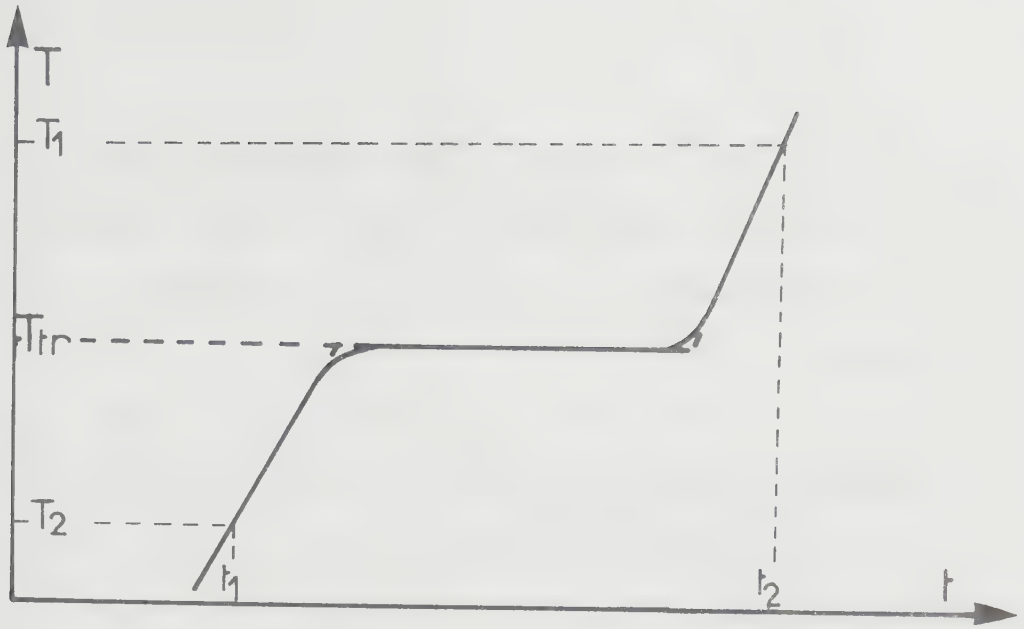
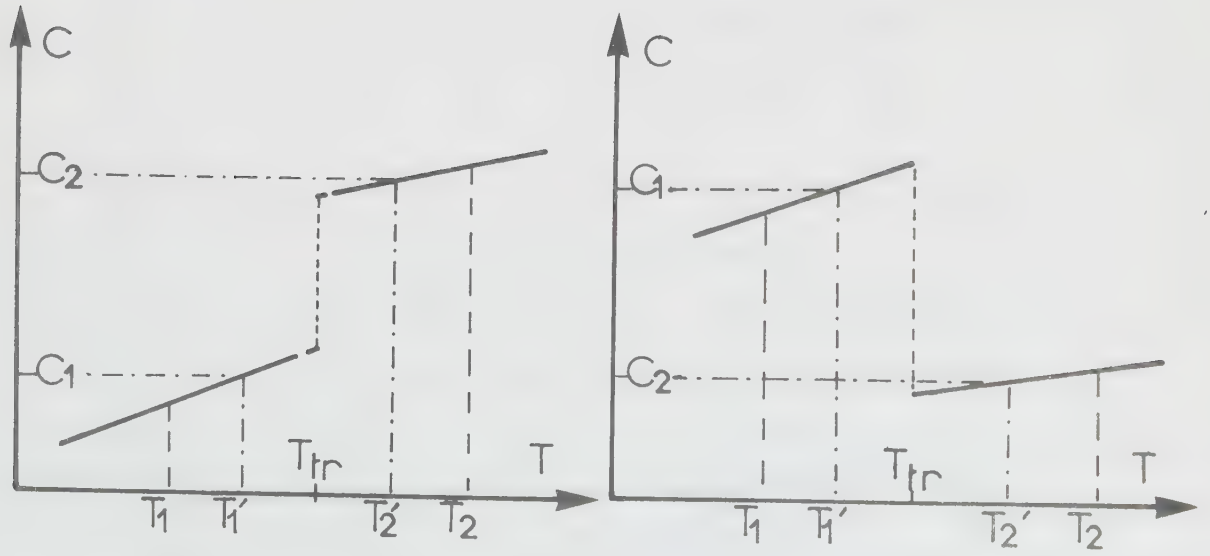


FIG. 8

Transition Isotherme

FIG. 9



a lieu dans un domaine de température étroit (quelques degrés), il est possible de déterminer directement la température de transition, l'énergie et l'entropie mises en jeu.

Les mesures sont effectuées comme précédemment, mais la période de chauffage doit permettre à la transition de s'effectuer en totalité. Durant cette période la puissance fournie au système (V_{CH} . I_{CH}) est mesurée alternativement avec la température T. La variation de cette température au cours du temps permet de déterminer la température de transition T_{tr}, Fig. (VIII).

Les courbes de capacité calorifique C = f(T) et la mesure précédente fournissent l'enthalpie et l'entropie de transition ΔH et ΔS ; en effet :

$$\Delta H = \Delta Q - C_1(T_{tr} - C_1) - C_2(T_2 - T_{tr})$$

$$\Delta Q = V_{CH} \cdot I_{CH} \cdot t$$

$$\Delta S = \Delta H / T_{tr}$$

C_1 et C_2 : capacités calorifiques du système aux températures

$T'_1 = \frac{T_1 + T_{tr}}{2}$ et $T'_2 = \frac{T_2 + T_{tr}}{2}$, de part et d'autre de la transition, Fig. (IX).

IV. 9 - DETERMINATION INDIRECTE DES CARACTERISTIQUES D'UNE TRANSITION.

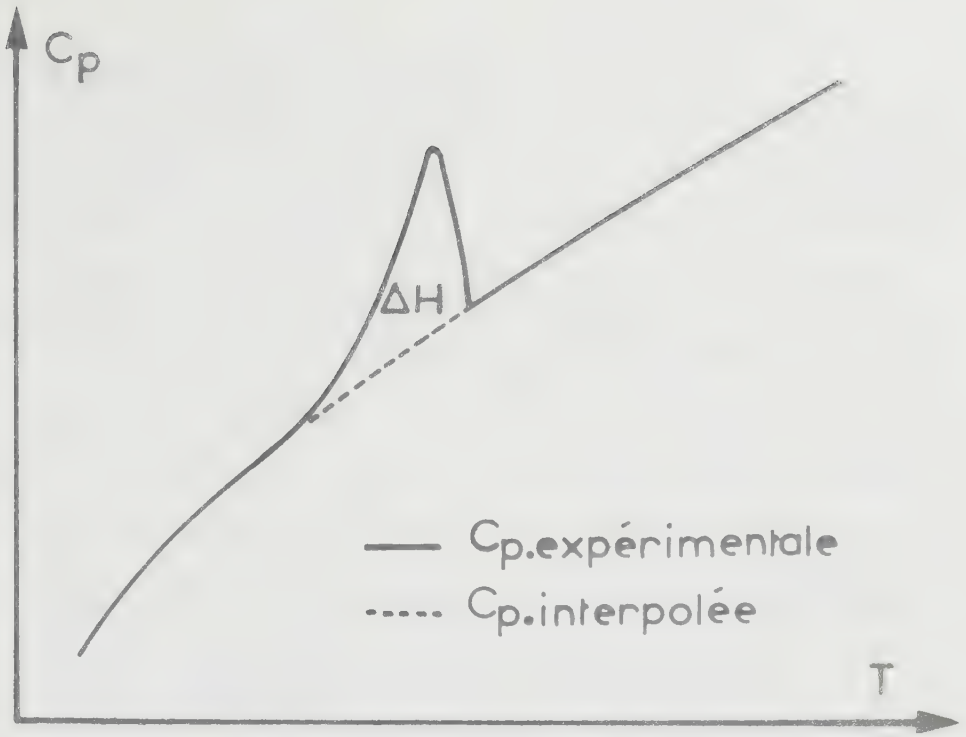
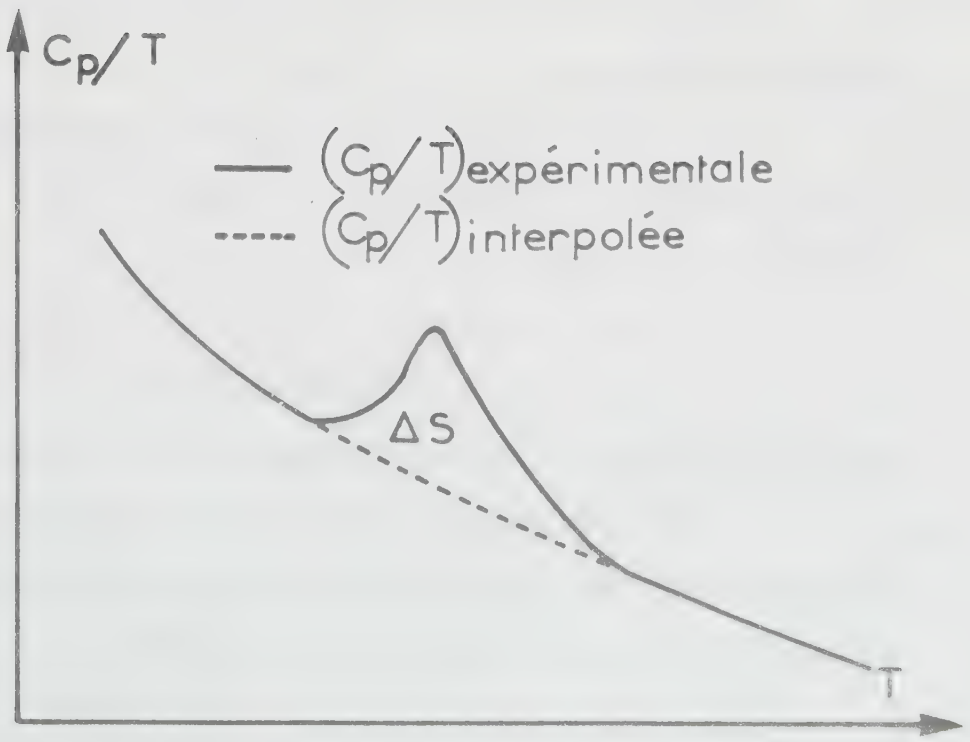


FIG. 10 Transition Etalée



Lorsqu'une transition, généralement de type λ ou d'ordre élevé, est étalée sur un domaine de température assez large (quelques dizaines de degrés ou plus) les mesures directes de la température de transition , de l'enthalpie et de l'entropie ne sont pas possibles. Seule la détermination aussi précise que possible des chaleurs spécifiques Cp et Cp' dans la région de transition permet de calculer T_{tr}, ΔH et ΔS, Fig. (X).

Cp est la chaleur spécifique réelle expérimentale du composé étudié.

Cp' est la chaleur spécifique "de base" qu'il aurait en absence de toute anomalie thermique. Cp' peut être déterminé plus ou moins précisément suivant les cas :

- par interpolation graphique des courbes Cp ou $Cp/T = f(T)$.
- par calcul mathématique, lorsque Cp ou Cp' suivent la même loi mathématique simple de part et d'autre de la transition.
- par calcul physique à partir des fréquences internes et externes de la molécule dans le cristal, lorsque celles-ci sont suffisamment bien connues.

L'enthalpie et l'entropie d'un système entre deux températures T_1 et T_2 sont données par intégration respective des courbes Cp et $Cp/T = f(T)$.

L'enthalpie et l'entropie d'une transition (ou anomalie thermique) étalée entre les températures T_1 et T_2 sont alors :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} Cp\, dT - \int_{T_1}^{T_2} Cp'\, dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp}{T}\, dT - \int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp'}{T}\, dT$$

IV. 10 - PRECISION.

Le vide à l'intérieur de l'enceinte étanche est de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

La régulation de l'écran thermique est à 10/1000 degré près à 30 K et à 2,5/1000 degré près à 300 K.

La régulation de l'anneau est effectuée à quelques dixièmes de degré.

Les mesures électriques permettent une précision de 1 µV (10^{-6}).

IV. 11 - REPRODUCTIBILITE.

Les mesures de la capacité calorifique du porte-échantillon contenant de l'acide benzoïque ou de l'hexachlorobenzène, et celles de la capacité

calorifique du porte-échantillon seul sont reproductibles à 0,6% près à 100 K et 0,3% à 300 K. Après soustraction de ces deux capacités calorifiques du même ordre de grandeur, la reproductibilité de la chaleur spécifique de l'acide benzoïque ou de l'hexachlorobenzène est de 0,1% à 100 K et 0,5% à 300 K.

IV. 12 - EXACTITUDE.

La chaleur spécifique d'un échantillon d'acide benzoïque "pur pour analyse", de pureté 99,97% selon le fabricant (Produits chimiques BILLAUT) est supérieure de 1% à 100 K et 3% à 300 K à celle obtenue par Furukawa au N.B.S. (1). Aucune cause apparente, si ce n'est une pureté moins bonne que celle indiquée, n'a pu être trouvée pour ce désaccord.

La chaleur spécifique d'un échantillon d'hexachlorobenzène (Eastman Organic Chemicals) est également supérieure de 7% à 100 et à 300 K à celle obtenue par STULL (2).

Mais les pentes des deux courbes $C_p = f(T)$ sont identiques. Ici encore le désaccord n'a pu être relié à aucune cause apparente si ce n'est à des impuretés en quantité assez élevée, le produit ayant été utilisé sans purification supplé-

mentaire par recristallisation ou fusion de zone.

Les valeurs obtenues avec l'appareil utilisé semblent en général supérieures aux valeurs exactes de 1 à 5%, mais les variations relatives des chaleurs spécifiques au cours des transitions ou d'un composé à l'autre sont sans doute exactes dans la limite de reproductibilité des mesures.

B I B L I O G R A P H I E

1) G.T. FURUKAWA, R.E. Mc COSKEY, G.J. KING.
J. Res. Nat. Bur. Stands., 47, 256 (1951)

2) D.L. HILDENBRAND, W.R. KRAMER, D.R. STULL.
J. Phys. Chem., 62, 958 (1958)

C H A P I T R E V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Origine des produits.

DCD et CPMB sont des produits synthétisés au Laboratoire de Physico-Chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Rennes, purifiés par recristallisations, puis par fusion de zone≠.

TCPX et PCT sont des produits commerciaux des Laboratoires K et K purifiés par recristallisations.

1.2.3.TCTMB est un produit synthétisé à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette, purifié par recristallisations*.

Remarques générales.

Un des caractères dominants de cette série de composés est la lenteur avec laquelle les équilibres thermiques sont atteints. Le Tableau 1 donne, pour chaque composé et à différentes températures, le temps à partir duquel la température du système varie de façon linéaire. Les résultats correspondants obtenus pour HCB,

---

≠ Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur MEINNEL et son équipe pour la fourniture de ces produits.

* Monsieur DAT XUONG a synthétisé ce produit pour Madame I. DARMON qui a bien voulu nous en céder une partie. Que tous les deux trouvent ici nos remerciements sincères.

l'acide benzoïque et le porte-échantillon seul, sont donnés à titre de comparaison. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par ASTON (1) pour l'HMB : les temps d'équilibre sont de 60 minutes avant et après la transition et de 150 minutes dans la région de la transition. Le tableau comporte également l'écart maximum observé entre les points expérimentaux et la courbe moyenne qui s'en déduit (dispersion).

TABLEAU 1

	temps nécessaire pour obtenir une variation linéaire de la température t (minute)			dispersion ($\Delta Cp/Cp$)
	100 K	200 K	300 K	%
CPMB	70 à 80	50	30 à 40	< 2%
PCT	60 à 70	80	40 à 50	< 3%
DCD	40	60	20 à 30	< 3%
TCPX	40 à 60	60	40 à 50	< 2%
1.2.3.TCTMB	60	100 - 120	20 à 30	< 4%
HCB	60		50	
acide benzoïque	40		40	
porte-échantillon	20 à 30		20 à 30	< 0.8%

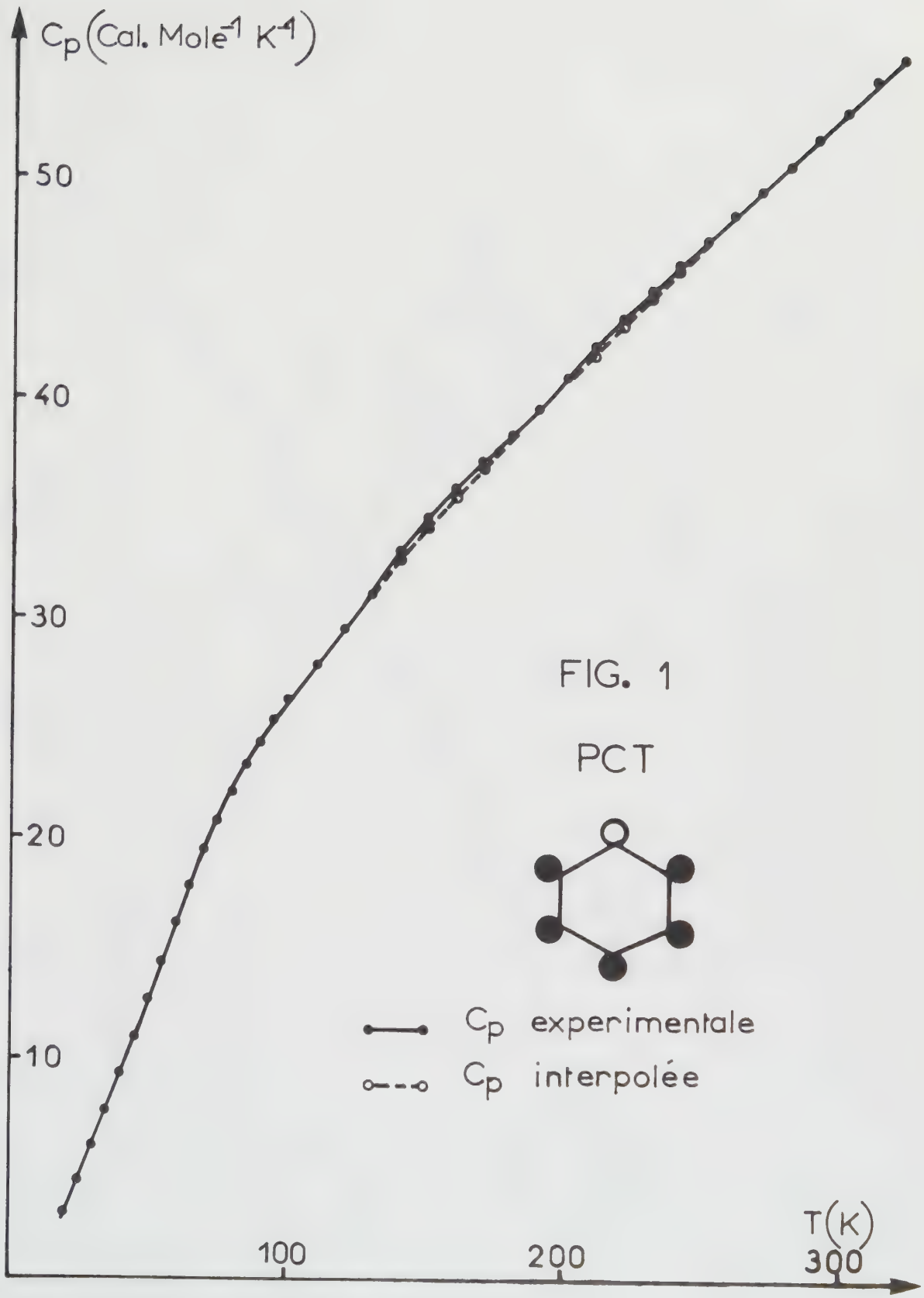

Cp (Cal. Mole⁻¹ K⁻¹)
50
40
30
20
10
100
200
T(K)
300
Cp experimentale
Cp interpolée

FIG. 1

PCT

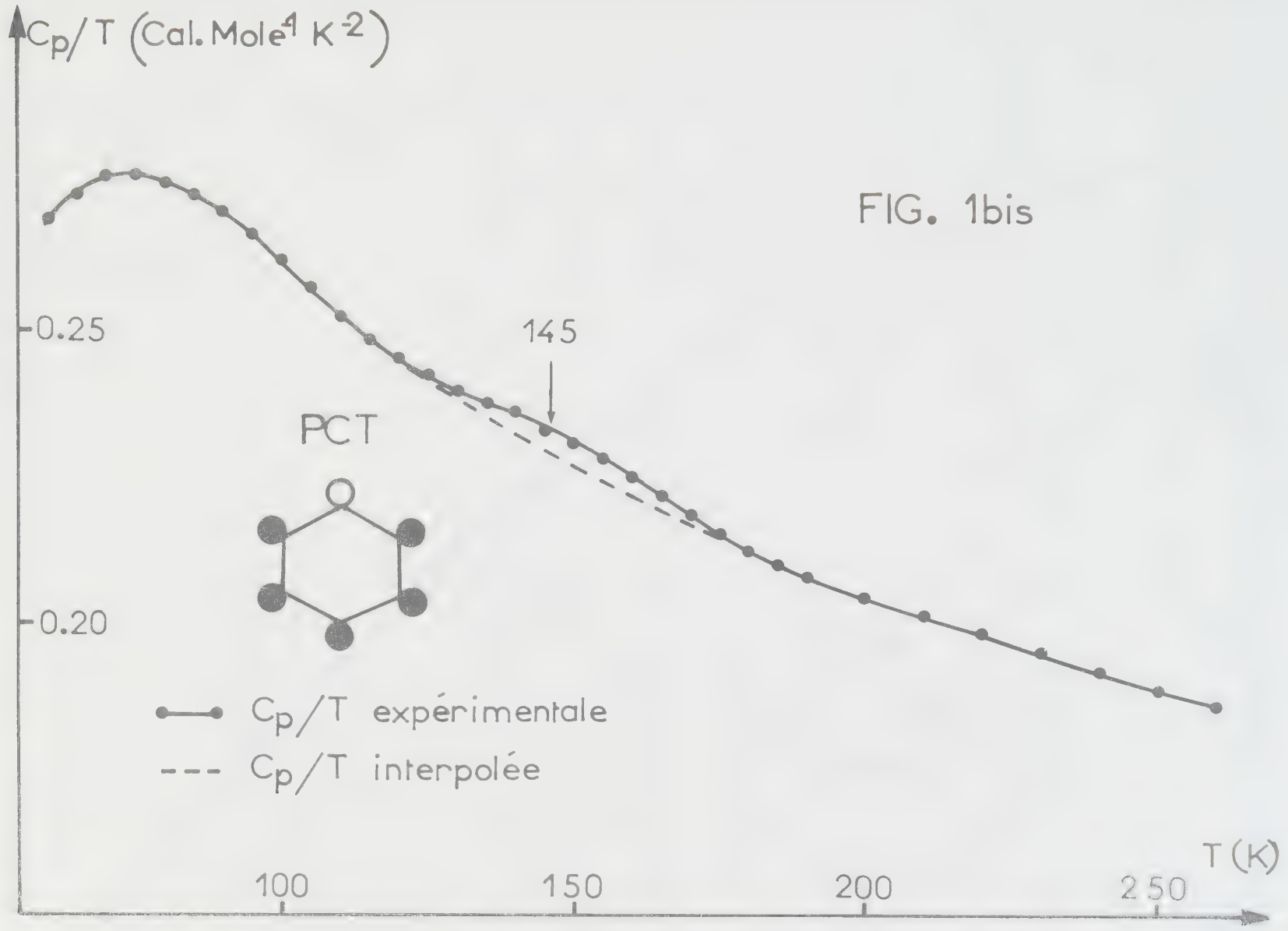

Cp/T (Cal. Mole-1 K-2)
0.25
0.20
145
PCT
Cp/T expérimentale
Cp/T interpolée
100
150
200
250
T (K)

FIG. 1bis

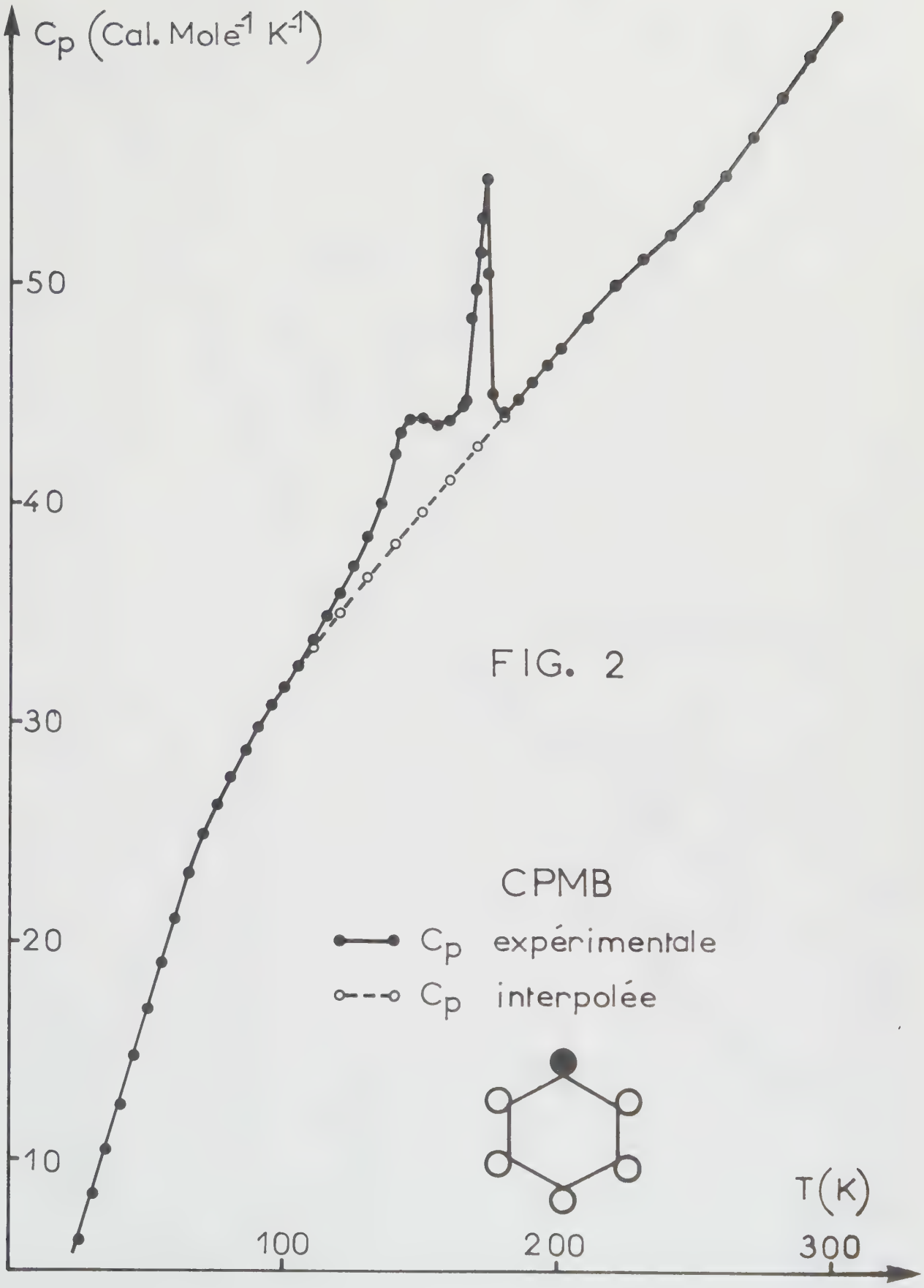

C_p (Cal. Mole^{-1} K^{-1})
50
40
30
20
10
100
200
300
T(K)
CPMB
C_p expérimentale
C_p interpolée

FIG. 2

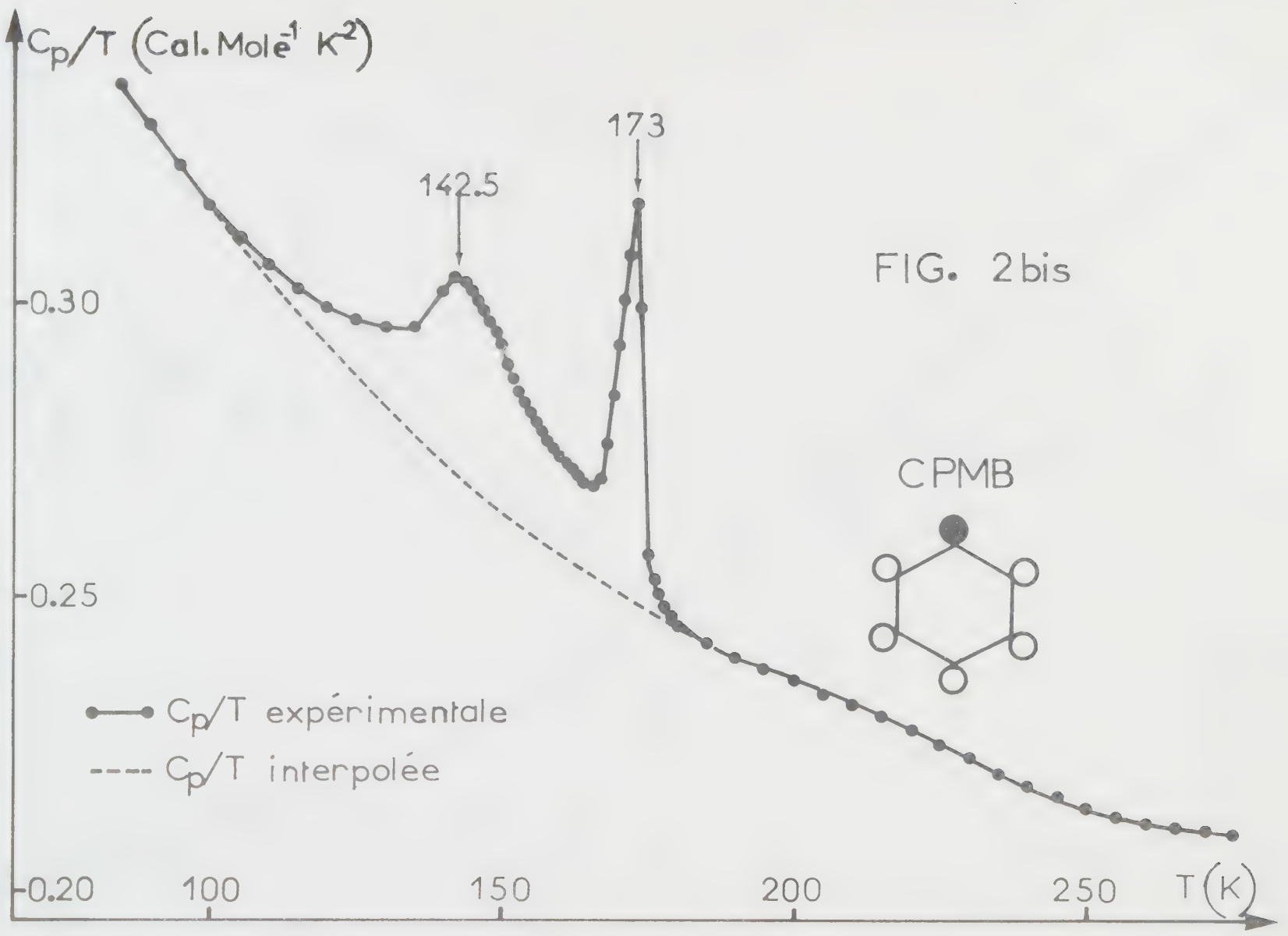

C_p/T (Cal. Mole^{-1} K^{-2})
173
142.5
0.30
0.25
0.20
100
150
200
250
T (K)
C_p/T expérimentale
C_p/T interpolée
CPMB

FIG. 2bis

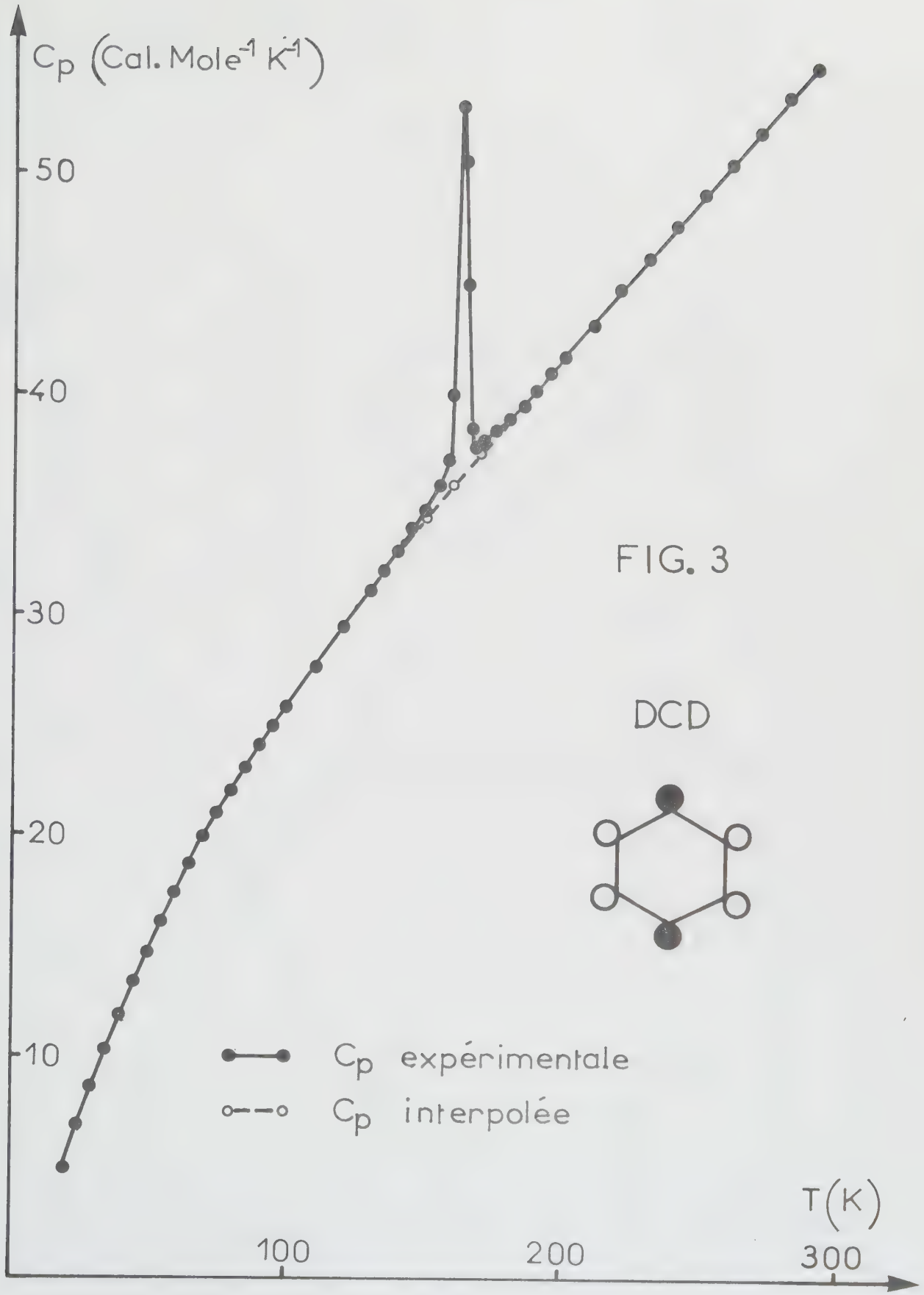

Cp (Cal. Mole-1 K-1)
50
40
30
20
10
100
200
300
T(K)
Cp expérimentale
Cp interpolée
DCD

FIG. 3

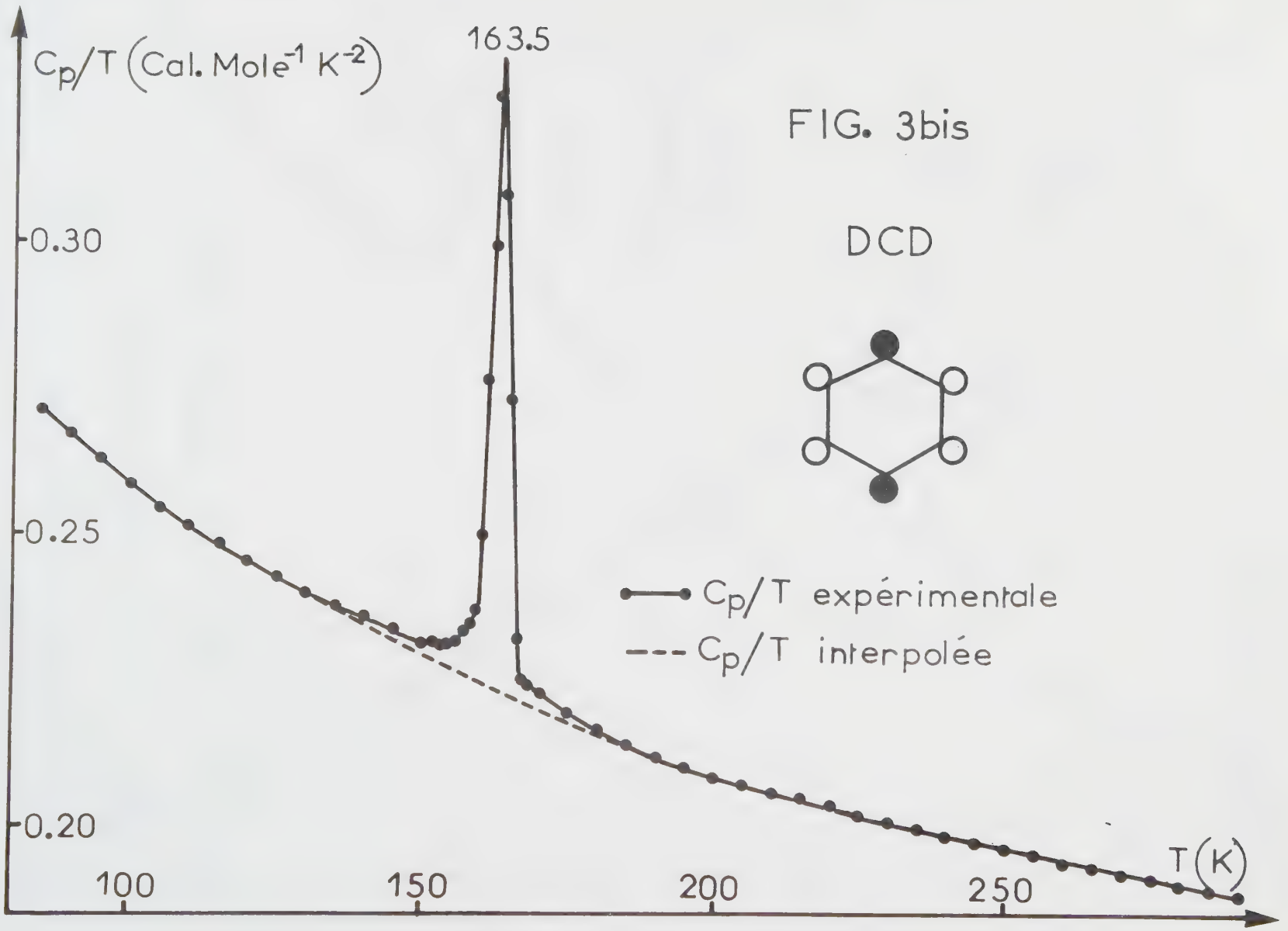

C_p/T (Cal. Mole^{-1} K^{-2})
163.5
0.30
0.25
0.20
100
150
200
250
T(K)
C_p/T expérimentale
C_p/T interpolée

FIG. 3bis

DCD

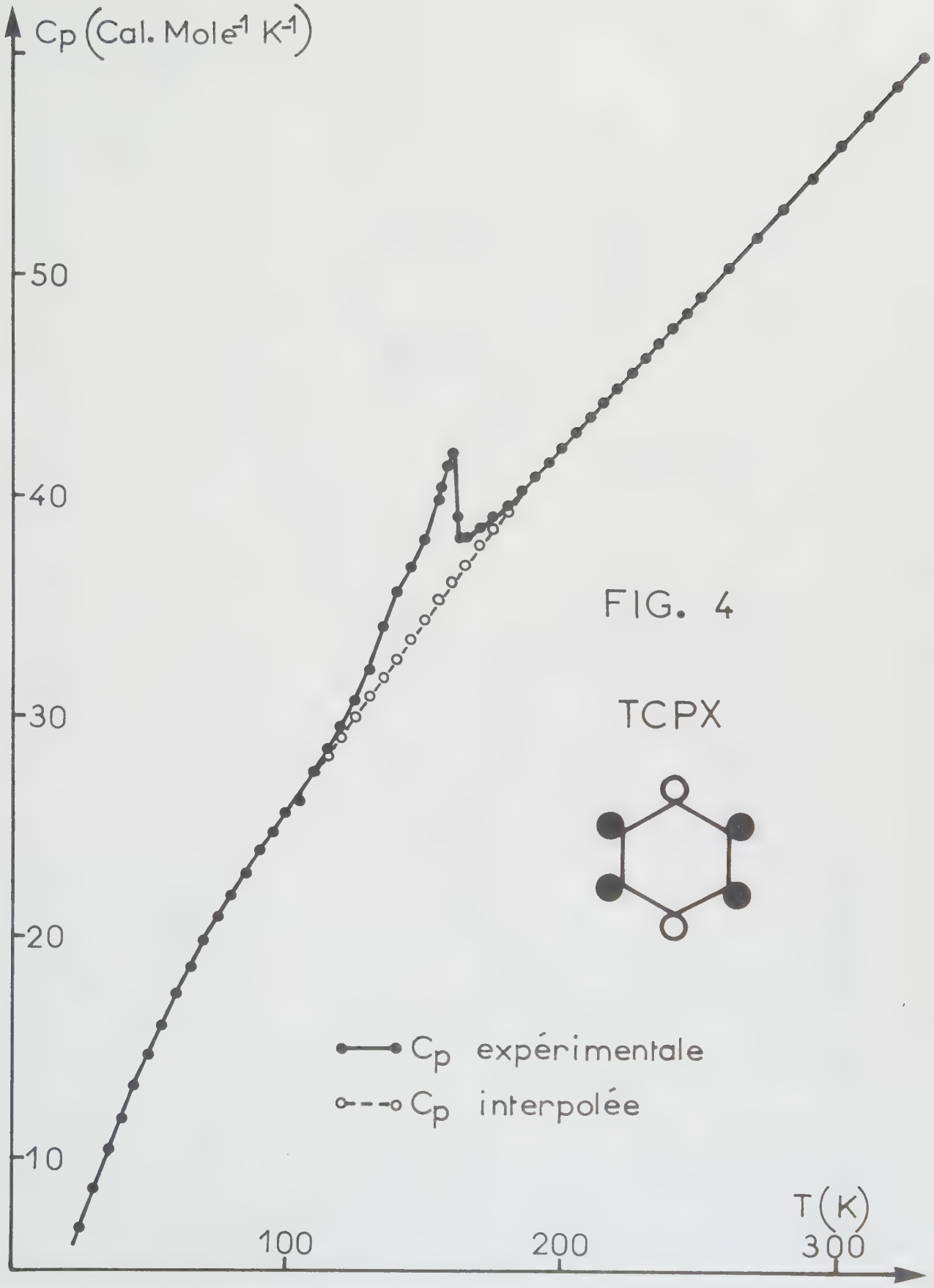
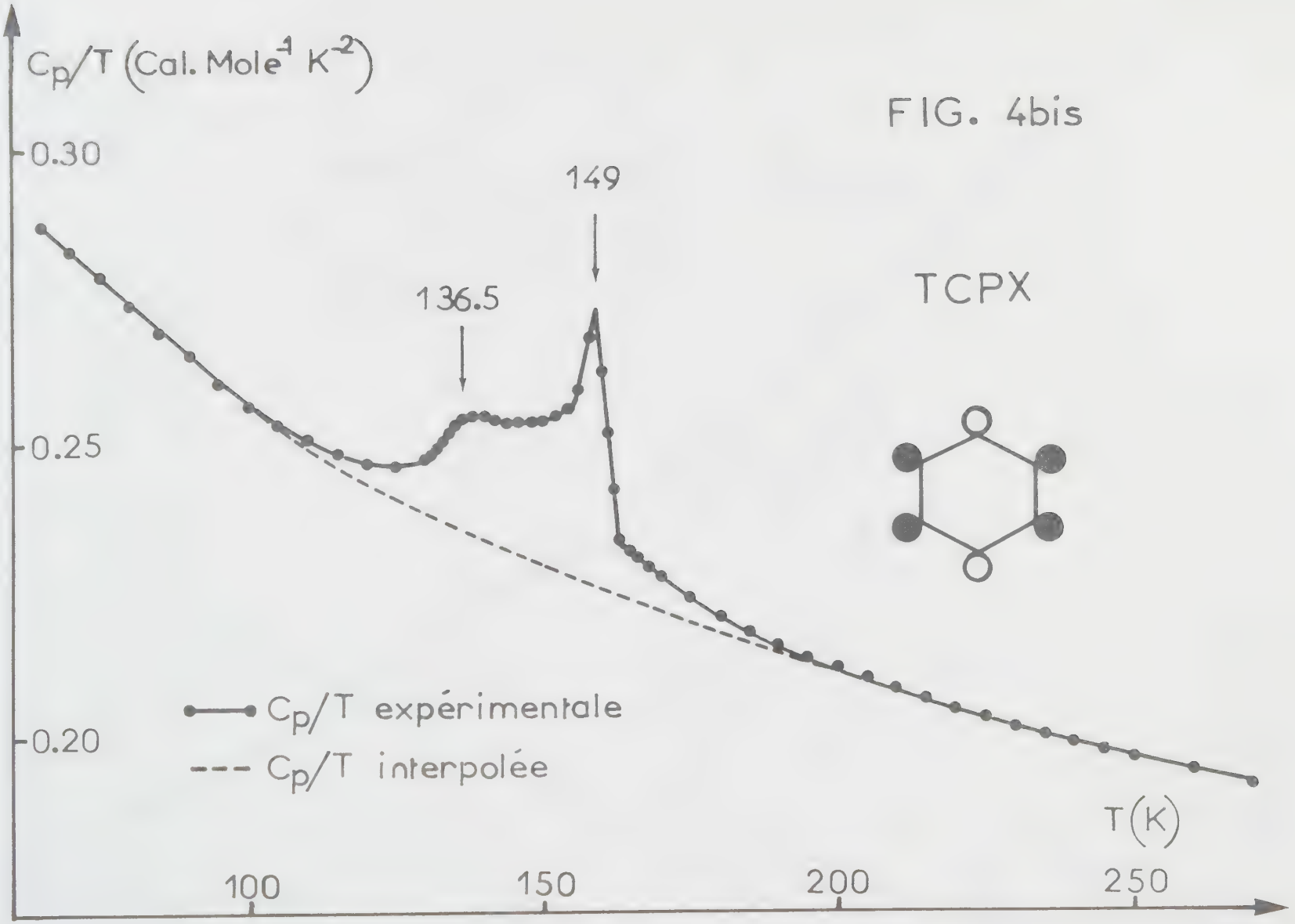

Cp (Cal. Mole-1 K-1)
50
40
30
20
10
100
200
300
T(K)
Cp expérimentale
Cp interpolée

FIG. 4

TCPX

FIG. 4bis


C_p/T (Cal. Mole^{-1} K^{-2})
0.30
0.25
0.20
149
136.5
TCPX
C_p/T expérimentale
C_p/T interpolée
T(K)
100
150
200
250

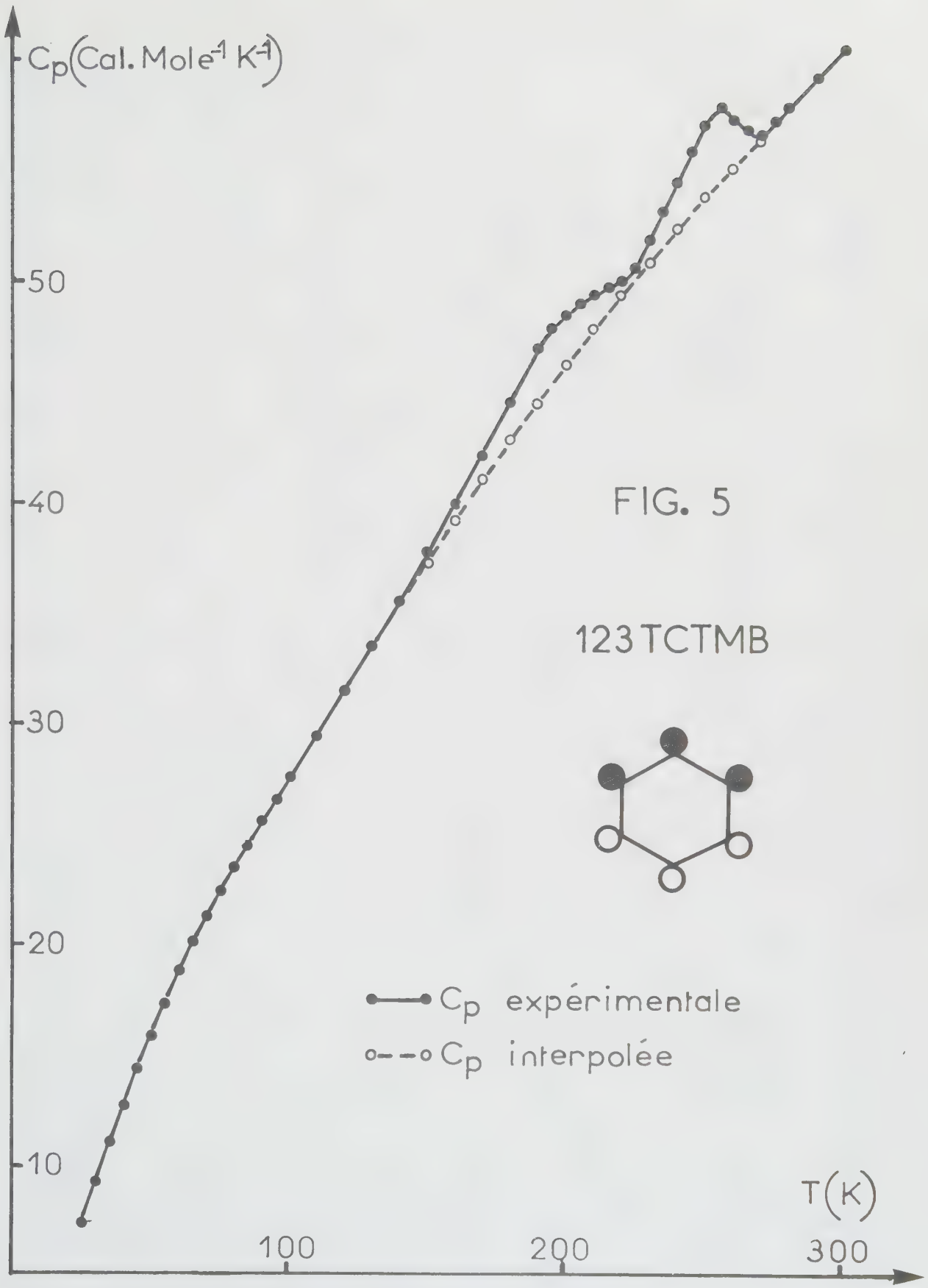
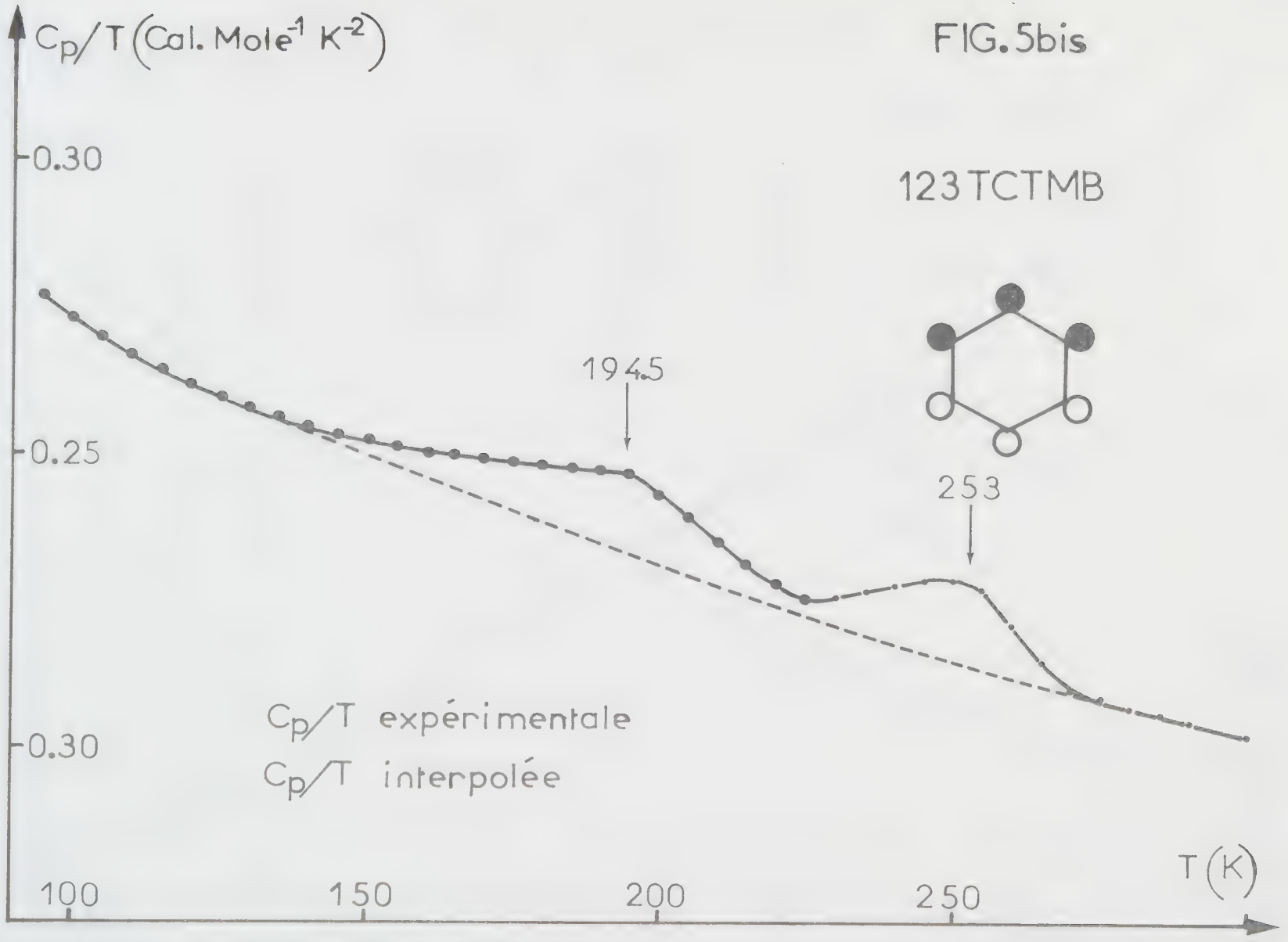


FIG. 5

123 TCTMB

FIG. 5bis


C_p/T (Cal. Mole^{-1} K^{-2})
0.30
0.25
0.30
123 TCTMB
194.5
253
C_p/T expérimentale
C_p/T interpolée
100
150
200
250
T (K)

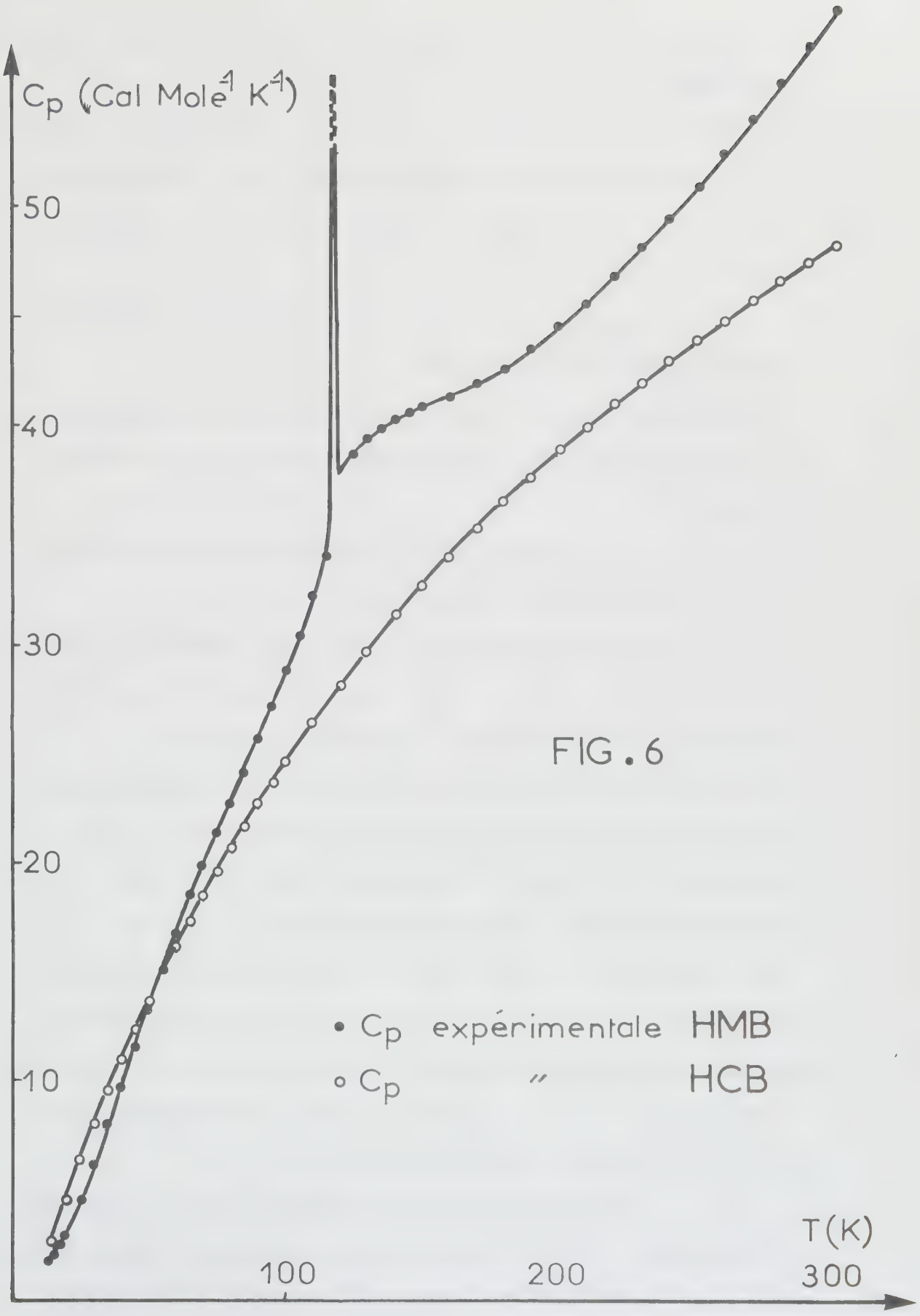

Cp (Cal Mole-1 K-1)
50
40
30
20
10
100
200
300
T(K)
• Cp expérimentale HMB
∘ Cp " HCB

FIG. 6

Une partie de ce comportement est liée aux techniques utilisées :

- produit pulvérulent à faible conductivité thermique.
- absence de gaz échangeur (hélium sous pression réduite) ou d'échangeurs thermiques métalliques dans le porte-échantillon.
- résistance thermométrique noyée dans un tube de céramique peu conducteur.

Mais l'augmentation sensible des temps d'équilibre dans certains domaines de température est liée au composé lui-même.

Ce comportement a plusieurs conséquences sur l'étude des chaleurs spécifiques :

- mesures très longues qu'il est nécessaire de limiter à deux séries pour chaque composé, sauf dans les éventuels domaines d'anomalies thermiques.
- plus grande dispersion des points expérimentaux : la méthode d'extrapolation des températures conduit à des erreurs d'autant plus grandes qu'elle a lieu sur des intervalles de temps plus grands.
- à basse température, l'autonomie du cryostat en hélium liquide, d'une quinzaine d'heures environ, est tout juste suffisante pour assurer une série de mesures entre 30 et 80 K, à condition toutefois que celles-ci soient effectuées sans interruption.

Dans le cas du 1.2.3.TCTMB, deux séries de mesures ont été effectuées dans ce domaine. Etant donné la très bonne reproductibilité et le raccordement sans

aucune difficulté aux mesures effectuées à température plus élevée (80 à 300 K), une seule étude a été faite entre 30 et 80 K pour les autres composés dont le comportement est très voisin.

Résultats expérimentaux.

Pour éviter de surcharger l'exposé, toutes les mesures expérimentales sont données dans l'ordre chronologique dans l'Annexe III, conformément aux dispositions prises par la Commission de Thermodynamique et de Thermochimie de l'I.U.P.A.C. en juillet 1971.

Les mesures sont exploitées sous forme de courbes moyennes Cp(exp) = f(T) présentées sur les Figures I à V.

Sur la Figure VI, sont présentées, à titre de comparaison, les courbes obtenues avec HMB et HCB.

Les valeurs de Cp(exp) et celles de Cp(exp)/T qui s'en déduisent directement, également données dans les Tableaux I à V de l'Annexe III, ont été relevées par lecture directe sur les courbes I à V. Elles ont servi à tracer les courbes Cp(exp)/T = f(T), Figs. I bis à V biset à calculer les fonctions thermodynamiques données dans l'Annexe I.

Les courbes Cp(exp) = f(T) et Cp(exp)/T = f(T) présentent des anomalies thermiques de type H ou λ d'après la classification phénoménologique de Mc CULLOUGH (2) (Figure II, Chapître II), très étalées, avec deux maximums,

sauf dans le cas du PCT et du DCD. Les deux maximums apparaissent nettement sur les courbes Cp(exp)/T = f(T) Figs I à V bis qui ont servi à déterminer, par interpolation graphique, les courbes de base Cp(int)/T = f(T), nécessaires au calcul des enthalpies et entropies de transition (Chapître II "Techniques Expérimentales). Les caractéristiques des anomalies observées sont données dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

	domaine de température (K)	T_1 max. 1 (K)	T_2 max. 2 (K)	ΔH totale (cal mole^{-1})	ΔS totale (u.e.)
PCT	120 à 180	~ 145	-	(17,8)	(0,111)
CPMB	100 à 185	142,5	173	207,25	1,363
TCPX	105 à 185	136,5	159	144,36	0,947
DCD	130 à 185	163,5		81,51	0,498
1.2.3.TCTMB	135 à 275	194,5	253	194	0,908
HMB	100 à 190	116,46		268,7	2,410

Sur les cinq composés étudiés, trois (CPMB, TCPX, 1.2.3.TCTMB) présentent la même anomalie thermique en deux étapes successives, laissant supposer l'existence de deux types de mouvements moléculaires au sein du cristal ou de deux mécanismes conduisant tous les deux à un certain désordre statistique.

DCD : deux hypothèses peuvent être envisagées :

- le seul maximum bien défini de l'anomalie thermique observée correspond au premier des deux maximums observés avec les trois autres composés ; le second maximum se trouve à température plus élevée, au-delà du domaine étudié ($T > 325$ K).

- les deux maximums sont confondus.

PCT : ce composé présente un comportement un peu particulier : seule une très légère anomalie de la courbe $Cp(exp)/T = f(T)$, tout juste supérieure à la dispersion des mesures expérimentales, s'étend entre 120 et 180 K.

Pour essayer de mettre en évidence un comportement identique à celui observé avec les autres molécules, plusieurs séries de mesures ont été effectuées en faisant varier les conditions de préparation de l'échantillon. Ces expériences devaient permettre de déceler :

- soit un blocage au cours du refroidissement, du désordre qui règne (ou est supposé régner) à haute température.

- soit d'éventuels retards dans l'apparition des mouvements moléculaires associés aux anomalies observées, soit une cinétique de réorientation très lente.

Ces différents modes de préparation sont résumés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

T_1 départ (K)	T_2 arrivée (K)	temps de passage $T_1 \longrightarrow T_2$ (heures)	temps de stabilisation à T_2 (heures)
300 K	80	~ 10 h	quelques h
300 K	80	quelques h	1 h
> 200 K	$120 < T_2 < 180$	quelques h	1 h
> 200 K	$120 < T_2 < 180$	quelques h	10 h
> 200 K	$120 < T_2 < 180$	~ 10 h	10 h
> 200 K	$120 < T_2 < 180$	~ 10 h	1 h
> 200 K	~ 120 K	quelques h	1 h
> 200 K	~ 120 K	10 h	10 à 40 h

Aucune anomalie autre que celle déjà mentionnée n'a pu être décelée.

B I B L I O G R A P H I E

1) M. FRANKOSKY, J.G. ASTON. J. Phys. Chem., 69, 3126 (1965).

2) J.P. Mc CULLOUGH. Pure and Appl. Chem., 2, 221 (1961).

C H A P I T R E VI

MECANISME DES REORIENTATIONS MOLECULAIRES

Les dérivés chlorés de l'HMB présentent en phase solide deux types de mouvements moléculaires qui d'après les mesures diélectriques et RMN large bande apparaissent à des températures différentes :

- rotation gênée des groupements méthyle au-dessous de 100 K.
- réorientation pseudo-sénaire des molécules au-dessus de 150 K en général.

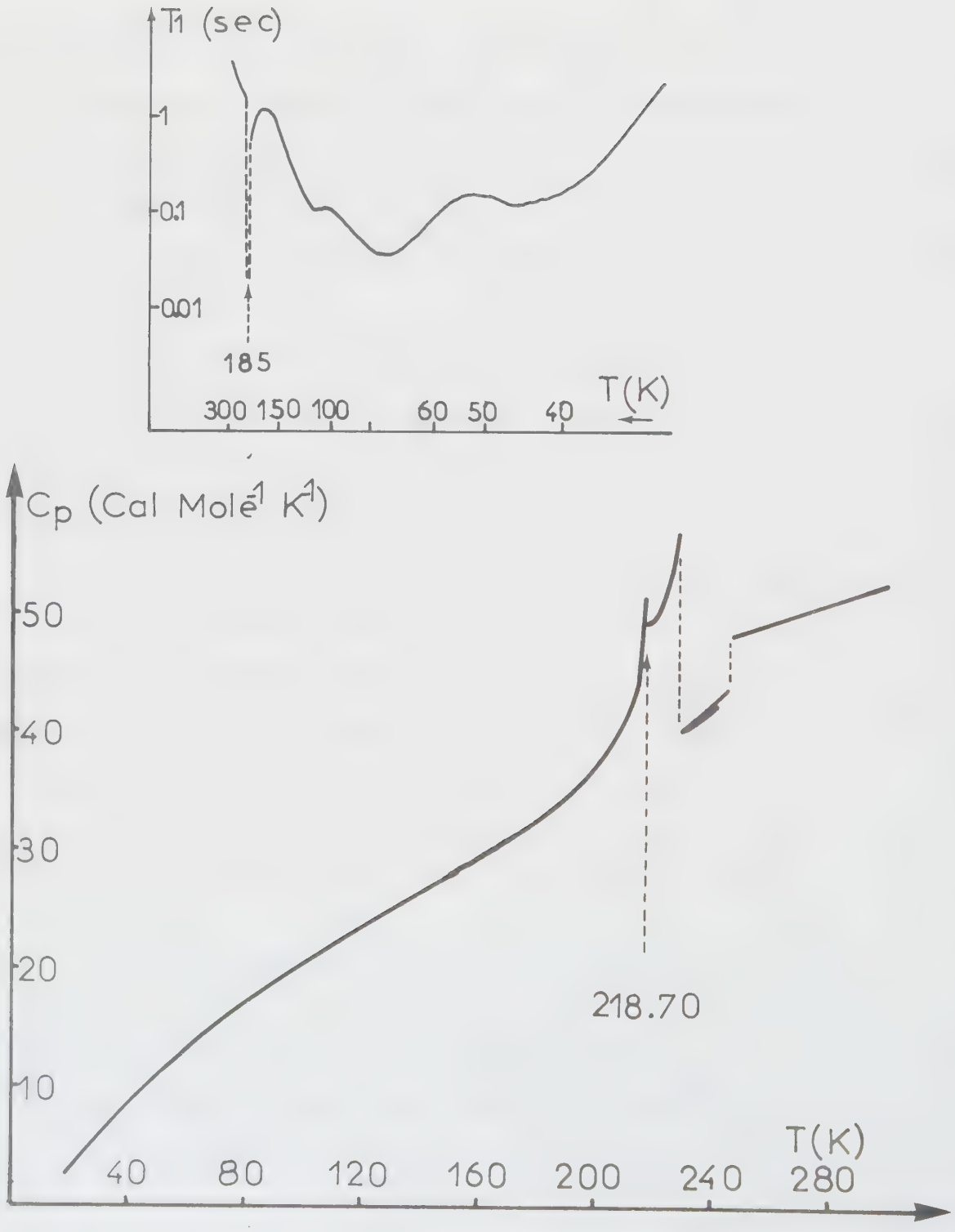
Les chaleurs spécifiques de ces composés présentent d'autre part également deux anomalies de type H ou λ, situées entre 100 et 300 K.

Il semblerait à première vue logique d'attribuer la première anomalie thermique au mouvement de rotation gênée des groupements méthyle et la seconde au mouvement de réorientation pseudo-sénaire des molécules. Nous montrerons qu'en réalité la situation n'est pas aussi simple.

VI. 1 - ROTATION GENEE DES GROUPEMENTS METHYLE.

Une comparaison entre les dérivés chlorés de l'HMB et les dérivés méthylés du benzène permet de mieux comprendre les mesures expérimentales.

FIG. 1 123TMB


T1 (sec)
1
0.1
0.01
185
300 150 100 60 50 40
T(K)
Cp (Cal Mole-1 K-1)
50
40
30
20
10
218.70
40 80 120 160 200 240 280
T(K)

a) Dérivés triméthylés du benzène.

La rotation gênée des groupements méthyle, observée dès 4 K (1) avec ces composés, ne conduit à la formation d'aucune anomalie thermique entre 15 et 200 K (2-3-4). Toutefois, pour deux des composés, 1.3.5.TMB et 1.2.3.TMB, les mesures des temps de relaxation spin-réseau T_1 , mettent en évidence une variation importante de la mobilité des groupements méthyle : à 90 K pour le 1.3.5.TMB et à 185 K pour le 1.2.3.TMB (1). Ce dernier composé présente en outre deux anomalies thermiques de type λ (Fig. I) à 218 et 230 K, auxquelles sont associées les enthalpies et entropies suivantes :

T = 218,70 K	ΔH = 157 cal.mole^{-1}	ΔS = 0,720 u.e.
T = 230,27 K	ΔH = 319 cal.mole^{-1}	ΔS = 1,380 u.e.

b) Hexaméthylbenzène.

De la même façon, dans HMB, la rotation gênée des groupements méthyle atteint une fréquence suffisante pour être observée en RMN large bande dès 2 K (5-6).

L'anomalie de chaleur spécifique, observée à 116,46 K (7) est liée non pas à l'apparition de la rotation gênée des groupements méthyle, mais à une modification des interactions moléculaires (8-9) qui tend à abaisser la barrière de potentiel s'opposant à cette rotation gênée (10-11). En effet, la fréquence de rotation gênée passe de 137 $\pm$ 5 cm^{-1} à 90 K à 121 $\pm$ 5 cm^{-1} à 120 K.

reliée à aucune cause précise. Or la structure cristalline restant inchangée (8), la modification des interactions moléculaires ne peut provenir que de la réorientation sénaire de la molécule dans son plan.

Tout comme c'est le cas pour HCB, cette réorientation sénaire semble avoir lieu entre orientations indiscernables de la molécule dans le réseau, malgré le petit angle de déformation des liaisons $C\text{-}CH_3$ alternativement de part et d'autre du plan moléculaire (cycle benzénique) (10). Elle n'est donc pas accompagnée d'une augmentation de l'entropie de configuration, et de chaleur spécifique.

Cette réorientation sénaire atteint une fréquence de l'ordre de 10^4Hz aux environs de 160 K, début du rétrécissement de la largeur de raie de RMN large bande. Elle peut néanmoins avoir lieu à une température plus basse, aux environs de 100 K, avec une fréquence suffisante pour entraîner d'importantes modifications des interactions intermoléculaires, puisque, en raison de l'empilement cristallin compact, la réorientation sénaire d'une seule molécule peut modifier les interactions au niveau de 18 groupements méthyle : les 6 groupements de la molécule concernée et les 6 groupements de chacune des deux molécules voisines situées dans la même pile.

c) Dérivés chlorés de l'HMB.

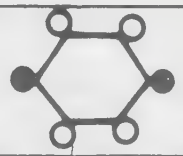
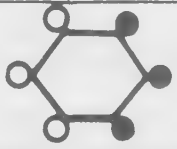
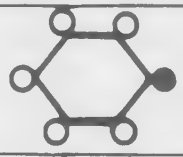
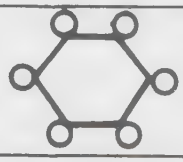
Bien qu'aucune mesure n'ait été effectuée

à température inférieure à 90 K, il est permis de supposer que, pour les dérivés chlorés de l'HMB la rotation gênée des groupements méthyle débute également à des températures de l'ordre de quelques Kelvins, l'encombrement des atomes de chlore, qui seuls sont susceptibles de gêner cette rotation, étant très légèrement plus faible que celui des groupements méthyle.

Ainsi, par analogie avec les TMB et l'HMB, la première anomalie de chaleur spécifique serait due à une modification des interactions moléculaires provoquée par le début de la réorientation pseudo-sénaire des molécules. Cette modification, toujours à cause de l'empilement très compact des molécules parallèlement à l'axe b, changerait la fréquence de rotation gênée des groupements méthyle, entraînant une variation de chaleur spécifique et d'entropie.

VI. 2 - <u>INFLUENCE DE LA BARRIERE DE POTENTIEL S'OPPOSANT A LA ROTATION GENEE DES GROUPEMENTS METHYLE, SUR LA PREMIERE ANOMALIE DE CHALEUR SPECIFIQUE</u>.

Bien que la rotation gênée des groupements méthyle ne soit pas la cause directe de la première anomalie de chaleur spécifique observée avec les dérivés chlorés de l'HMB, elle semble néanmoins jouer

COMPOSE	Tm_1	n	N
PCT	145 ~	1	1
TCPX	136.5	1	2
DCD 	163.5	2	4
TCTMB 	194.5	3	3
CPMB 	142.5	5	5
HMB 	116.5	6	6

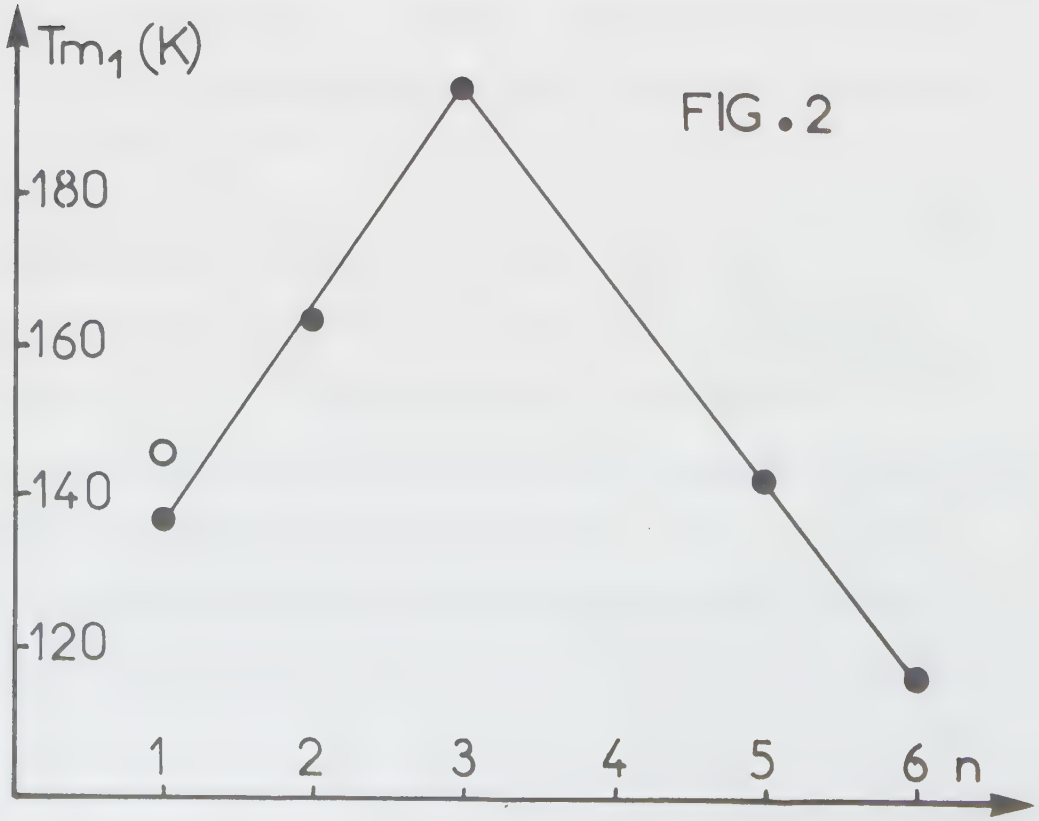


FIG.2

un rôle important sur la température de cette anomalie : il est possible de relier, pour les différents composés, la température Tm_1 du premier maximum de chaleur spécifique au nombre n de groupements méthyle voisins, c'est-à-dire non séparés par un atome de chlore (Fig. II).

Or la barrière de potentiel s'opposant à la rotation des groupements méthyle est fonction à la fois du nombre de groupements présents dans la molécule et de leur position respective sur le cycle benzénique.

Ici encore une comparaison avec les dérivés méthylés du benzène pour lesquels les travaux sont nombreux, permet de mieux interpréter les résultats expérimentaux.

a) Dérivés méthylés du benzène.

Dans le cas des dérivés méthylés du benzène, la courbe représentant la variation du temps de relaxation spin-réseau T_1 en fonction de la température T, présente autant de minimums (Fig.III) qu'il existe de "types" de groupements méthyle (I, II ou III, présents dans la molécule et ainsi définis (13)):

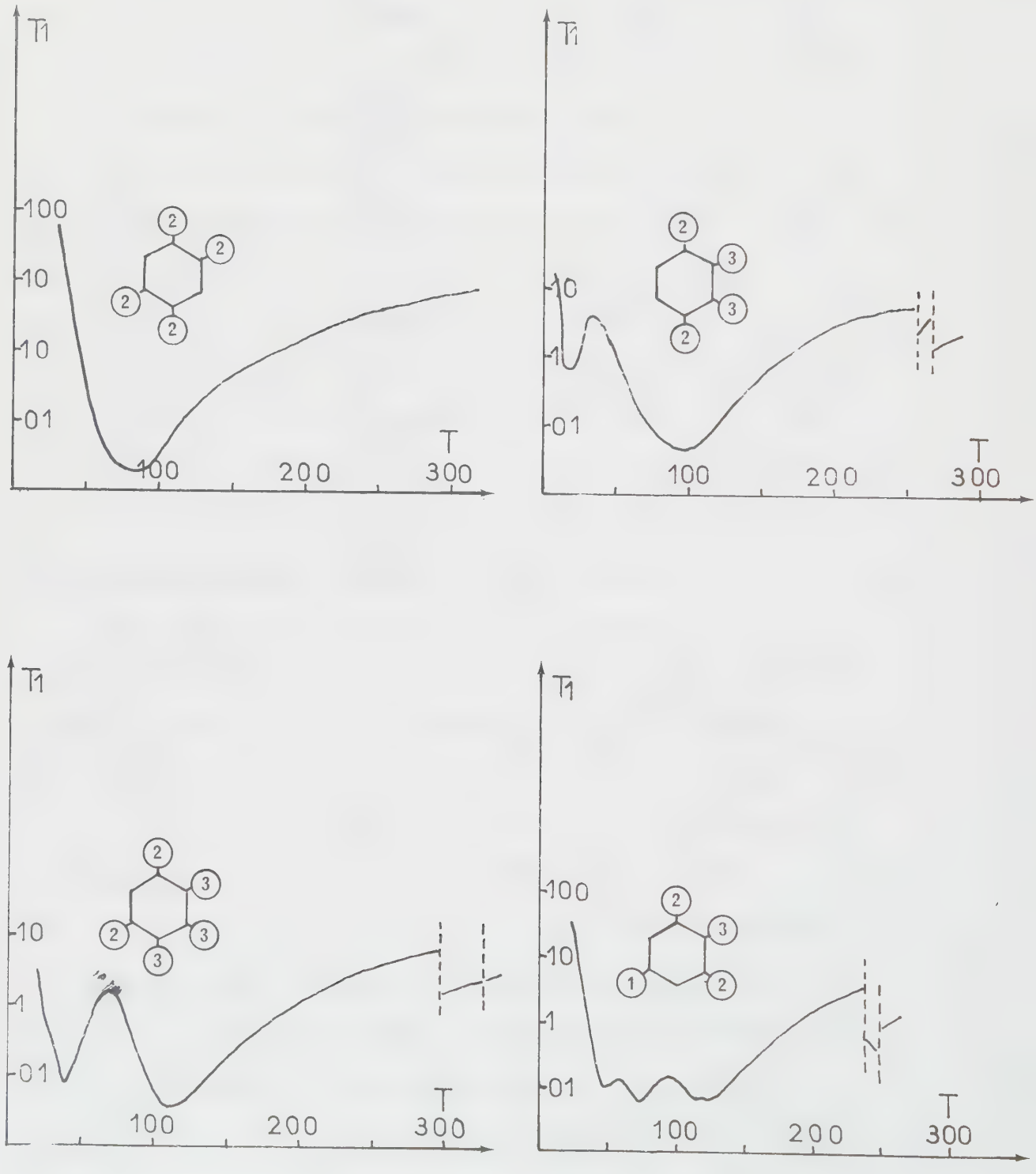
- type I : groupement méthyle isolé, ayant deux atomes H comme voisins.

- type II : groupement méthyle ayant un atome H et un autre groupement CH_3 comme voisins.

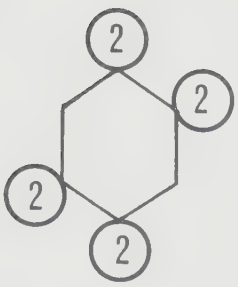
- type III : groupement méthyle ayant deux autres groupements CH_3 comme voisins.

FIG. 3

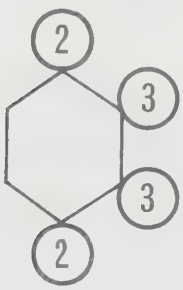
T_1 (sec) = F [T(K)]



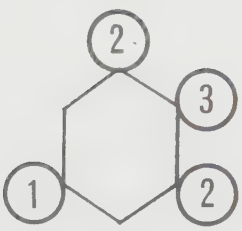
Minimum de T_1 (K)



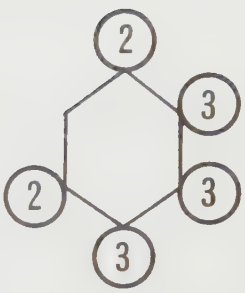
81



20
96

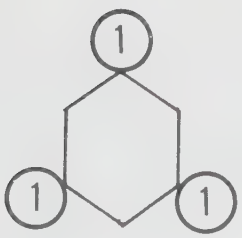


48
74
118

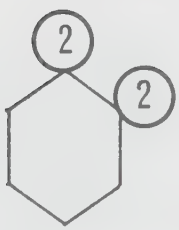


39
114

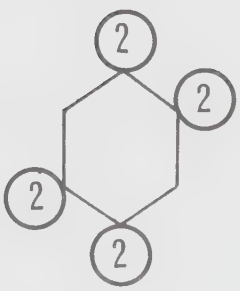
ν (Cm^{-1})



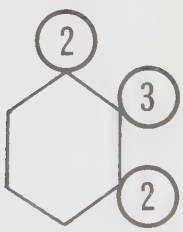
65



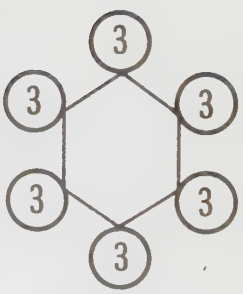
170



170



100
170



140

FIG. 4

D'après les valeurs de ces minimums, les interactions entre groupements méthyle ne semblent pas se limiter seulement aux plus proches voisins. Néanmoins, des mesures de diffusion des neutrons (1^4) ont permis d'attribuer une fréquence pour l'oscillation de torsion (rotation gênée) de chacun des types de groupements dans ces dérivés méthylés du benzène, Fig. (IV).

b) Dérivés chlorés de l'HMB.

Le même comportement peut être envisagé avec les dérivés chlorés de l'HMB : l'augmentation du nombre de groupements méthyle voisins commence par augmenter la barrière de potentiel s'opposant à la rotation gênée, par suite de l'augmentation de l'encombrement stérique (barrière plus importante pour deux groupements méthyle placés en ortho que pour deux groupements méthyle isolés placés en para (15)). Par suite du couplage entre les deux rotateurs qui ne sont plus indépendants (16-17) il y a compétition entre les effets d'encombrement stérique et les effets coopératifs par lesquels chaque groupement méthyle en rotation tend à entraîner ses proches voisins de la même molécule.

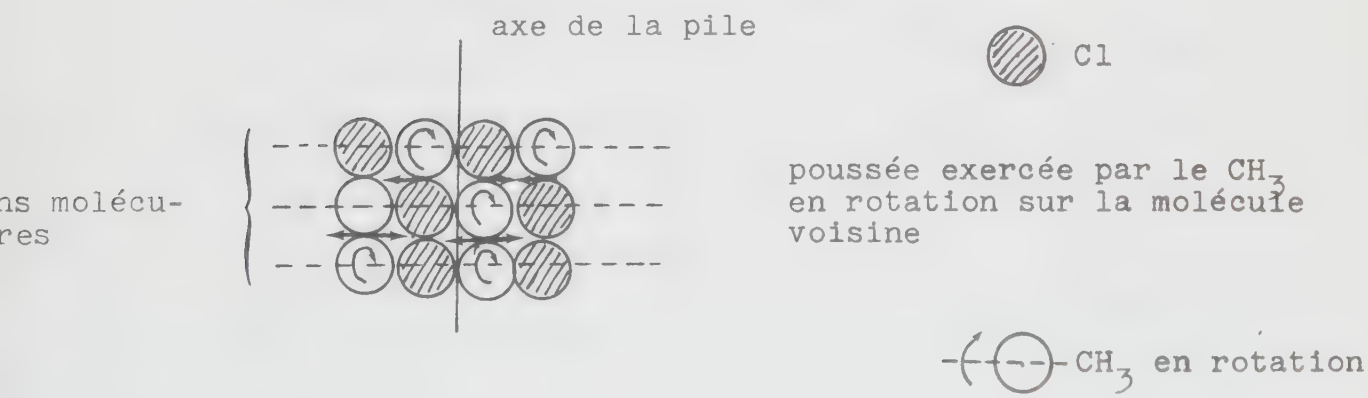
Pour les dérivés penta et hexaméthylés, l'effet coopératif devient prépondérant et les barrières de potentiel sont abaissées. Cette compétition entre

les deux effets explique le maximum observé sur la courbe $Tm_1 = f(n)$ (Fig. II).

c) Relation entre la rotation gênée des groupements méthyle et la première anomalie de chaleur spécifique.

Etant donné l'empilement très compact des molécules parallèlement à l'axe b, il est possible d'imaginer un système d'engrenage mécanique entre les différentes molécules :

la rotation gênée d'un groupement méthyle, plus ou moins facile suivant les interactions entre ce groupement et les groupements voisins de la même molécule, favoriserait la réorientation pseudo-sénaire de cette molécule par rapport à ses deux voisines, inférieure et supérieure, de la même pile, suivant le schéma suivant :



A son tour, la réorientation pseudo-sénaire modifierait la rotation gênée des groupements méthyle, entraînant la première anomalie de chaleur spécifique observée avec les dérivés chlorés de l'HMB.

Ce mécanisme d'engrenage mécanique, avec action réciproque l'un sur l'autre des deux mouvements de réorientation explique le comportement de HMB et PCT en particulier :

- dans HMB la réorientation pseudo-sénaire devrait être, comme c'est le cas pour HCB invisible du point de vue thermodynamique.

- dans PCT, le seul groupement méthyle présent dans la molécule, malgré sa fréquence de rotation élevée, ne peut à lui seul débloquer la réorientation pseudo-sénaire des molécules. En retour, l'action de cette dernière sur la fréquence de rotation du groupement méthyle est très faible, d'où l'absence d'anomalie de chaleur spécifique vraiment décelable.

VI. 3 - REORIENTATION PSEUDO-SENAIRE DES MOLECULES.

La deuxième anomalie de chaleur spécifique semble être liée à l'existence d'orientations discernables de la molécule dans le réseau : elle n'apparaît pas avec HMB et HCB, malgré la légère déformation des liaisons C-Cl et C-CH_3 alternativement de part et d'autre du plan de la molécule, déjà mentionnée plus haut.

Dans le cas du 1.2.DCTMB et du 1.2.3.TCTMB, un mécanisme électrostatique avait été élaboré pour calculer l'énergie associée au mouvement de réorientation

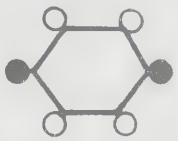
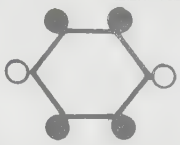
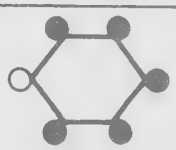
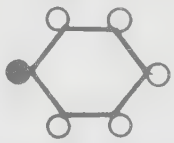
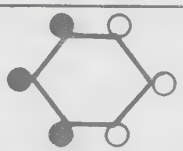
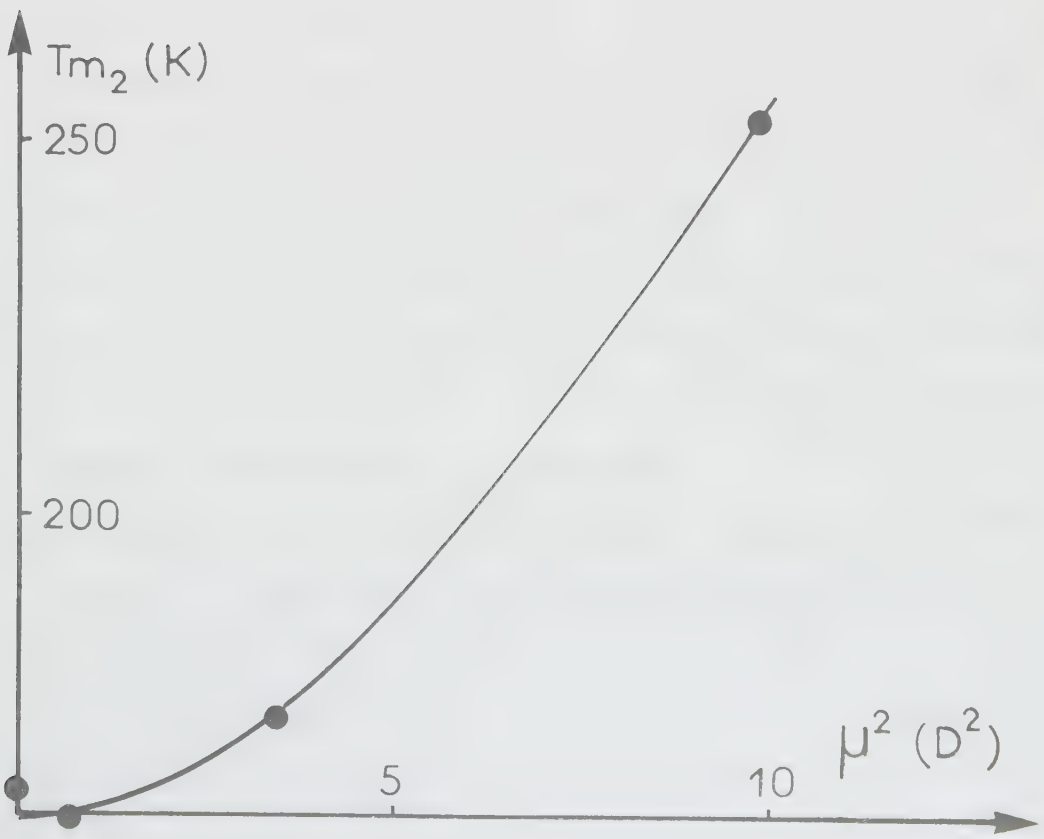
COMPOSE	μ	μ^2	Tm_2
DCD 	0.25	0.06	(163.5)
TCPX 	0.83	0.69	159
PCT 	1.55	2.40	——
CPMB 	1.87	3.50	173
TCTMB 	3.15	9.92	253

FIG . 5



pseudo-sénaire (19). Les différences d'énergie entre les six orientations permises seraient d'après la théorie de Kitaïgorodskii (20), dues essentiellement aux interactions dipolaires entre les molécules. La température Tm_2 du second maximum de l'anomalie de chaleur spécifique augmente bien avec le moment dipolaire des composés étudiés. Mais la courbe $Tm_2 = f(\ ^2)$ n'est pas une droite et ce facteur ne semble pas être le seul en jeu (Tableau I, Fig. V).

Par ailleurs, les atomes de chlore et les groupements méthyle ont à peu près le même volume mais des poids très différents (35.5 atome.g et 1.50 atome.g), il s'ensuit pour les molécules non symétriques un décalage entre le centre de gravité et le centre géométrique de la molécule considérée comme un disque plan. Pour des raisons d'empilement compact, la molécule doit, dans le cristal se réorienter autour de son centre géométrique, alors que du point de vue énergétique la réorientation autour du centre de gravité est favorisée. Ceci peut expliquer en partie la valeur élevée de Tm_2 dans le cas du 1.2.3.TCTMB pour lequel l'écart entre les deux centres est le plus élevé.

Néanmoins, il ne semble pas exister de différence fondamentale entre les composés polaires et les composés non polaires dont les comportements

sont tout à fait semblables. Pour tous les composés étudiés, l'augmentation de l'entropie de configuration due à la réorientation pseudo-sénaire est largement inférieure à celle qui correspondrait à la réorientation de toutes les molécules du cristal entre toutes les orientations discernables permises (Tableau II

COMPOSE	nombre total d'orientations discernables N	ΔS exp totale * u.e.	ΔS theor. = R Log N u.e.
PCT	6	0,111	3,557
CPMB	6	1,363	3,557
1.2.3.TCTMB	6	0,908	3,557
DCD	3	0,498	2,185
TCPX	3	0,947	2,185

* L'entropie expérimentale totale comprend celle imputée à la modification de la fréquence de rotation gênée des groupements méthyle, lors de l'apparition de la réorientation pseudo-sénaire : le désaccord est donc en réalité encore plus marqué.

D'après les différents résultats expérimentaux observés par les techniques variées (RMN, calorimétrie, diélectrique), plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour élaborer un mécanisme unitaire qui rende compte du comportement de tous les composés étudiés.

Trois situations peuvent être envisagées :

1) Existence d'un ordre cristallin total à basse température et réorientation d'un nombre restreint de molécules à température plus élevée.

2) Existence d'un désordre partiellement gelé à basse température et réorientation de toutes les molécules à température plus élevée.

3) Existence d'un ordre cristallin total à basse température et réorientations non indépendantes (corrélées) de toutes les molécules à température plus élevée, conduisant à un désordre partiel.

Dans les trois cas, la différence d'entropie de configurations du cristal à basse et haute température :

ordre total ⟶ désordre partiel

ordre partiel ⟶ désordre total

ordre total ⟶ désordre partiel

est inférieure à la différence d'entropie entre les configurations :

ordre total ⟶ désordre total.

Ces trois hypothèses compatibles à priori avec les résultats thermodynamiques vont être examinées tour à tour.

a) Réorientation d'un nombre restreint de molécules.

Etant donné la structure cristalline de ces composés (21), les réorientations moléculaires paraissent fortement gênées par les contacts très serrés qui existent entre les molécules d'une même pile. Il semble logique de supposer que seules les molécules se trouvant aux extremités des piles, à la surface du cristal ou au voisinage d'un défaut

(lacune ou dislocation) dans le réseau cristallin, et qui bénéficient de ce fait d'un volume supplémentaire, peuvent se réorienter. La comparaison entre le pourcentage de molécules apparemment en réorientation et le pourcentage de molécules disposant d'un plus large volume, qui peuvent tous deux être grossièrement évalués, peut permettre de vérifier cette hypothèse.

a.1 - Pourcentage de molécules apparemment en réorientation.

Soit un cristal composé de N molécules.

A basse température, chaque molécule ne peut occuper qu'une seule orientation stable (21). L'entropie de configuration est donc:

$$S_1 = k \text{ Log } 1^N$$

$$S_1 = Nk \text{ Log } 1 = k \text{ Log } 1 = 0$$

A haute température, m molécules peuvent se réorienter parmi n orientations discernables. Les molécules restantes M - m, restent fixées dans leur orientation primitive. L'entropie de configuration est alors

$$S_2 = k \text{ Log } n^m$$

$$S_2 = k \text{ Log } n^{pN/100}$$

$$S_2 = \frac{p}{100} kN \text{ Log } n$$

$$S_2 = \frac{P}{100} R \text{ Log } n$$

La différence d'entropie entre les deux configuration est

$$\Delta S = \frac{p}{100} R \log n$$

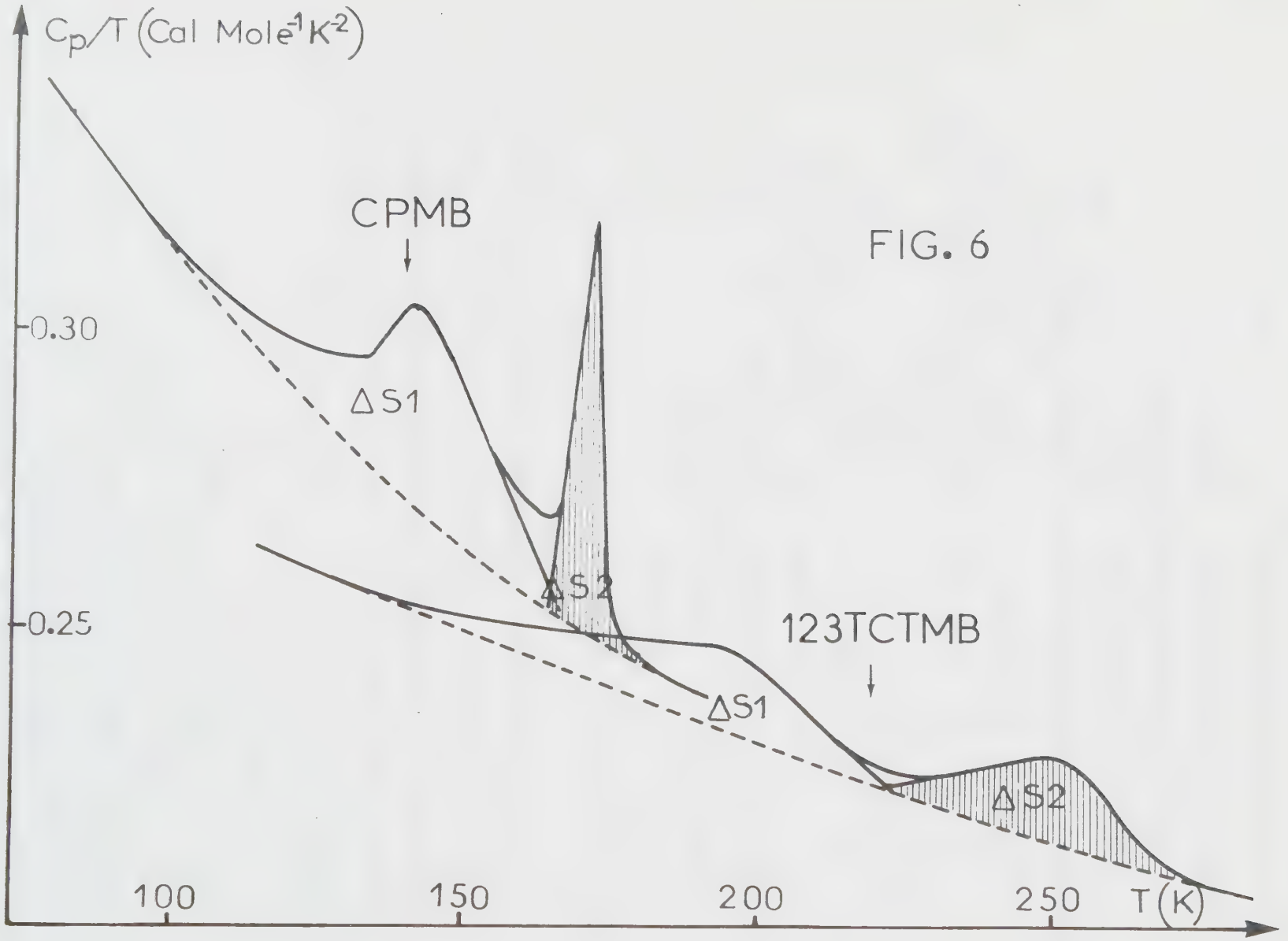

C_p/T (Cal Mole^{-1}K^{-2})
CPMB
ΔS1
ΔS2
123TCTMB
ΔS1
ΔS2
0.30
0.25
100
150
200
250
T(K)

FIG. 6

Le pourcentage de molécules en réorientation est donné par le rapport $P = (m/M) \times 100$.

Dans les cas du 1.2.3.TCTMB et du CPMB, l'augmentation d'entropie de configuration S_{II}, liée à la réorientation pseudo-sénaire des molécules peut être grossièrement séparée de l'augmentation d'entropie S_I liée à la modification de la fréquence de rotation des groupements méthyle : les deux maximums correspondants de la courbe $Cp/T = f(T)$ sont à peu près séparés, Fig. (VI).

Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le Tableau III :

COMPOSE	n	ΔS exp = $\Delta S_I + \Delta S_{II}$	ΔS_{11} = Rp Log n	P = m x 100/M
1.2.3.TCTMB	6	0,908 u.e.	0,350 u.e.	10
CPMB	6	1,363 u.e.	0,465 u.e.	13

a.2 - Pourcentage de molécules possédant un volume plus important dans le réseau cristallin.

La dimension moyenne des cristaux composant la poudre utilisée pour les mesures calorimétriques, a été mesurée avec un microscope électronique à balayage CAMECA. Les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles de longueur $L = 3\ 10^{-3}$ cm, de largeur $\ell = 0.7\ 10^{-3}$ cm et d'épaisseur $\ell = 0.7\ 10^{-3}$ cm.

Etant donné la structure cristalline, la croissance des cristaux se fait parallèlement à l'axe b. Le nombre de molécules situées sur les faces extrêmes de l'aiguille, aux extrémités des piles, est alors :

$$m_1 = 2 \left(\frac{0,7.10^{-3}}{8,5.10^{-8}} \right)^2$$

$$\simeq 140 . 10^6 \text{ molécules}$$

la distance entre molécules d'une pile étant d'environ 4 Å (1.2.3.TCTMB b = 3.88 Å) (19), tandis que les distances entre piles voisines sont d'environ 8.5 Å (1.2.3. TCTMB a = 8.22 Å et c/2 = 8.53 Å) (19).

Le nombre total de molécules M du cristal étant :

$$M = \left(\frac{0,7.10^{-3}}{8,5.10^{-8}} \right)^2 \times \frac{3.10^{-3}}{4.10^{-8}}$$

$$\simeq 5 . 10^{12} \text{ molécules.}$$

le pourcentage de molécules dont la réorientation pourrait être favorisée serait :

$$P_1 = m_1/M \simeq 3.10^{-5}\%.$$

Ce chiffre, très inférieur à celui déterminé par les mesures d'entropie ne suffit pas à expliquer le comportement des dérivés chlorés de l'HMB. Mais, outre les molécules situées sur les surfaces, il existe des molécules, beaucoup plus nombreuses, situées près des défauts telles que les lacunes. La

comparaison entre la densité réelle d'un cristal et la densité théorique, calculée à partir des dimensions de la maille cristalline déterminées par radiocristallographie, doit mettre en évidence la présence de lacunes dans le réseau (22). La comparaison a été effectuée pour divers cristaux moléculaires (23-24), les concentrations en lacunes ainsi déterminées varient ainsi de 0,3 à 2%.

Les dérivés chlorés de l'HMB ont été purifiés par cristallisation dans un solvant, mais aucune précaution n'a été prise en ce qui concerne la croissance proprement dite des cristaux. Dans ces conditions, il est possible de supposer les cristaux obtenus imparfaits, contenant au moins 2% de défauts de structure sous forme de lacunes. Chaque lacune, située sur une pile, permet à 2 molécules d'acquérir un degré de liberté supplémentaire. Ainsi 4% au maximum des molécules du réseau auraient la possibilité de se réorienter.

Ce pourcentage permettrait d'expliquer les résultats observés en calorimétrie. Mais ils ne sont pas en accord avec les mesures de RMN large bande : la variation importante de la largeur de la raie d'absorption suppose la réorientation de la plus grande partie des molécules avec une fréquence d'au moins 10^4 Hz.

Examinons maintenant la deuxième hypothèse envisagée.

b) Désordre partiellement gelé à basse température.

La chaleur spécifique du PCT ne présente pas d'anomalie nettement apparente entre 30 et 300 K. Or d'après les mesures de RMN large bande, la réorientation pseudo-sénaire entre six orientations discernables, a lieu à une fréquence d'au moins 10^4 Hz dès 230 K (25). Par ailleurs, les mesures de permittivité diélectrique montrent qu'à 120 K il persiste encore un désordre orientationnel (19). Il est alors possible de supposer qu'au cours du refroidissement même lent (10 K par heure environ), le désordre d'orientation est gelé jusqu'à 0 K, la vitesse de réorientation étant trop faible pour que la mise en ordre ait lieu au-dessus de 30 K. Au réchauffement, la libération progressive de la liberté d'orientation se ferait alors sans augmentation d'entropie de configuration.

La chaleur spécifique du DCD présente une anomalie à 163,5 K. La réorientation pseudo-sénaire a une fréquence suffisante (10^4 Hz) pour être observée en RMN large bande dès 150 K. Mais les mesures radiocristallographiques montrent encore l'existence d'un désordre d'orientation à 120 K. Il peut y avoir, ici encore, gel plus ou moins partiel du désordre d'orientation jusqu'à 0 K (26).

Dans les deux cas, un tel comportement pourrait être vérifié par une comparaison entre les entropies

moléculaires à l'état gazeux, obtenues par deux méthodes différentes : thermodynamique et spectroscopique. Cette comparaison nécessiterait la connaissance d'une part :

- de la chaleur spécifique précise du cristal entre 0 K et le point de fusion du composé et de l'entropie correspondante, y compris celle des transitions ou anomalies thermiques éventuelles.
- de la chaleur spécifique du liquide entre la fusion et l'ébullition, de la tension de vapeur du liquide et des entropies correspondantes.
- des entropies de fusion et de vaporisation.
- d'autre part, de toutes les vibrations intramoléculaires qui permettraient de calculer l'entropie du gaz, à la température de vaporisation par exemple.

La comparaison entre les deux valeurs obtenues, devrait mettre en évidence l'entropie résiduelle de configuration à 0 K si le gel du désordre existe à cette température. Pratiquement, cette comparaison est difficilement réalisable avec les composés étudiés car les calculs comportent un trop grand nombre de facteurs difficiles à mesurer ou à évaluer avec suffisamment de précision en absence de données expérimentales.

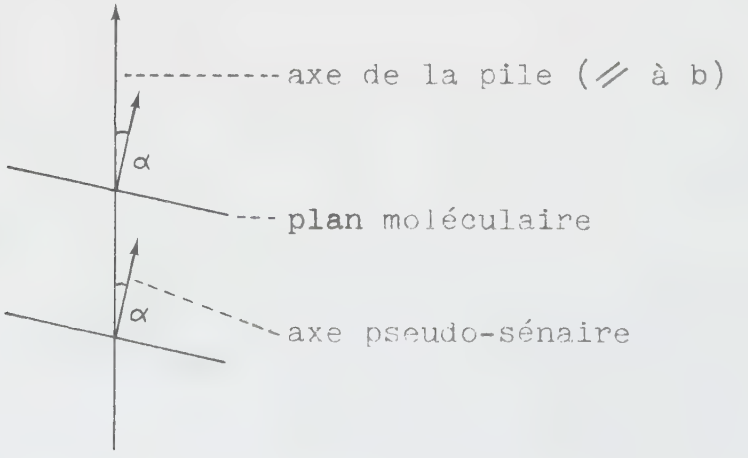
Dans le cas du DCD, l'absence de moment dipolaire peut expliquer un tel comportement : les faibles interactions moléculaires seraient, à basse température, insuffisantes pour orienter les molécules,

bloquées stériquement par leur empilement compact. Mais le même comportement est observé avec le PCT dont le moment dipolaire est de 1,55 D. Ici encore, il ne semble pas y avoir de différence fondamentale entre composés polaires et non polaires.

Examinons enfin la troisième hypothèse envisagée.

c) Réorientations couplées, préservant l'ordre d'orientation sur une certaine distance.

Toujours pour des raisons d'empilement compact, lorsqu'une molécule se réoriente, elle peut entraîner la molécule voisine, appartenant à la même pile, dans un mouvement identique. Le mouvement de réorientation se propagerait alors de molécule à molécule, le long d'une pile, par un système d'engrenage. Ce mouvement, différent d'une réorientation globale par pile (les axes des piles et les axes pseudo-sénaires sont différents), préserverait les orientations des molécules les unes par rapport aux autres sur une certaine distance.



$\alpha \simeq 25°$ (26)

Les conséquences peuvent être évaluées ainsi:

Soit un cristal composé de N molécules.

A basse température, chaque molécule ne peut occuper qu'une seule orientation. L'entropie de configuration du cristal est donc:

$$S_1 = k \text{ Log } 1^N = k \text{ Log } 1 = 0$$

A haute température, une molécule A se réoriente parmi n orientations discernables dans le réseau. Elle entraîne avec elle (m - 1) molécules qui, elles, ne peuvent prendre qu'une seule orientation : celle qui est liée à la molécule A de départ. L'entropie de configuration du cristal est alors :

$$S_2 = k \text{ Log } n^{N/m} = \frac{R}{m} \text{ Log } n$$

N/m étant le nombre de blocs corrélés ainsi formés. La différence d'entropie de configuration entre les deux structures est :

$$\Delta S = \frac{R}{m} \text{ Log } n$$

Comme précédemment, le nombre de molécules liées les unes aux autres par un couplage mécanique (corrélation) peut être évalué grossièrement à partir des mesures d'entropie dans les cas du 1.2.3.TCTMB et du CPMB. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

COMPOSE	n	$\Delta S_{exp} = \Delta S_I + \Delta S_{II}$	$\Delta S_{II} = \frac{R}{m} \text{Log } n$	m
1.2.3.TCTMB	6	0,908 u.e.	0,350 u.e.	10
CPMB	6	1,363 u.e.	0,465 u.e.	8

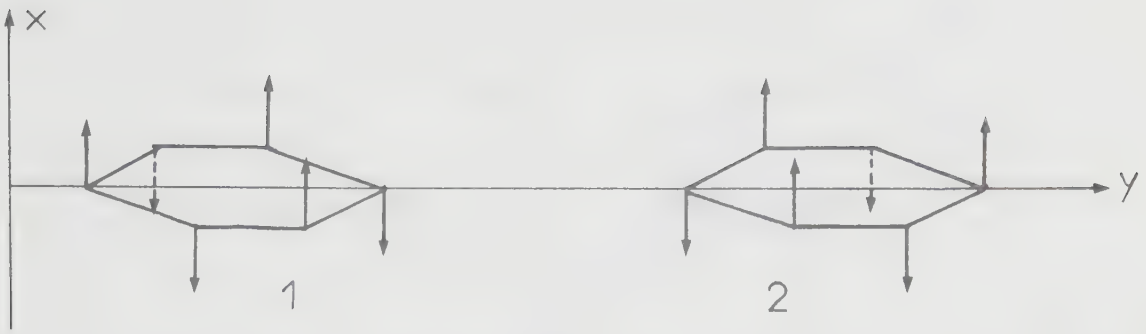
Compte tenu des approximations de calcul , ces résultats peuvent être reliés à ceux de la première hypothèse, si dans une pile de 100 molécules il y a 9 à 12 lacunes (9 à 12% un peu supérieurs aux 2% précédemment mentionnés), uniformément réparties, il y a formation de 10 à 13 tronçons de piles de 10 à 8 molécules chacun.

Ces corrélations moléculaires ont été mises en évidence, même à 300 K, par d'autres méthodes:

- dans le cas du 1.2.3.TCTMB et du 1.2.DCTMB, où le facteur de corrélation g (chapitre II) déterminé à partir de mesures diélectriques reste inférieur à 0,5 et indique un couplage antiparallèle des moments dipolaires (19).

- dans le 1.2.3.TCTMB, le 1.2.DCTMB et l'HCB, où les corrélations entre orientations moléculaires déterminées par diffusion des rayons X (27) s'étendent à 5 molécules d'une même pile. Les déformations des liaisons C-Cl ou C-CH_3 alternativement de part et d'autre du plan moléculaire sont toutes de même signe pour ces 5 molécules. Ces déformations paraissent néanmoins insuffisantes pour différencier énergétiquement les orientations moléculaires correspondantes, schéma-

tisées sur la figure suivante :

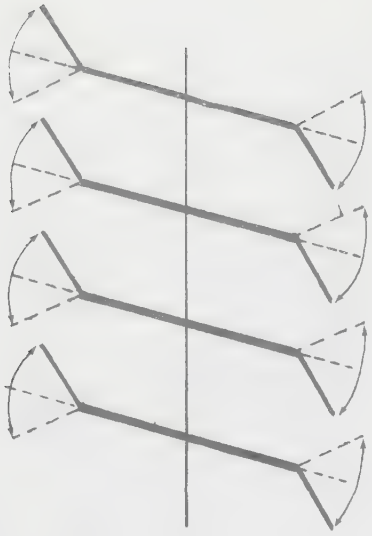


Comme il a déjà été mentionné plusieurs fois, la réorientation pseudo-sénaire de la molécule d'HCB ne fait pas apparaître l'augmentation d'entropie de configuration, qui dans ce cas devrait être, d'après le calcul précédent :

$$\Delta S = \frac{R \log n}{m} = 0{,}276 \text{ u.e.}$$

m est le nombre de molécules corrélées, ici 5 à 300 K, et n le nombre d'orientations discernables, ici 2.

Il se pourrait que la déformation apparente des liaisons, hors du plan moléculaire, toutes de même sens pour un tronçon de pile de 5 molécules environ (Figure) soit simplement due à la vibration de déformation intramoléculaire normale hors du plan du cycle benzénique, des liaisons C-Cl ou C-CH_3. Pour les raisons

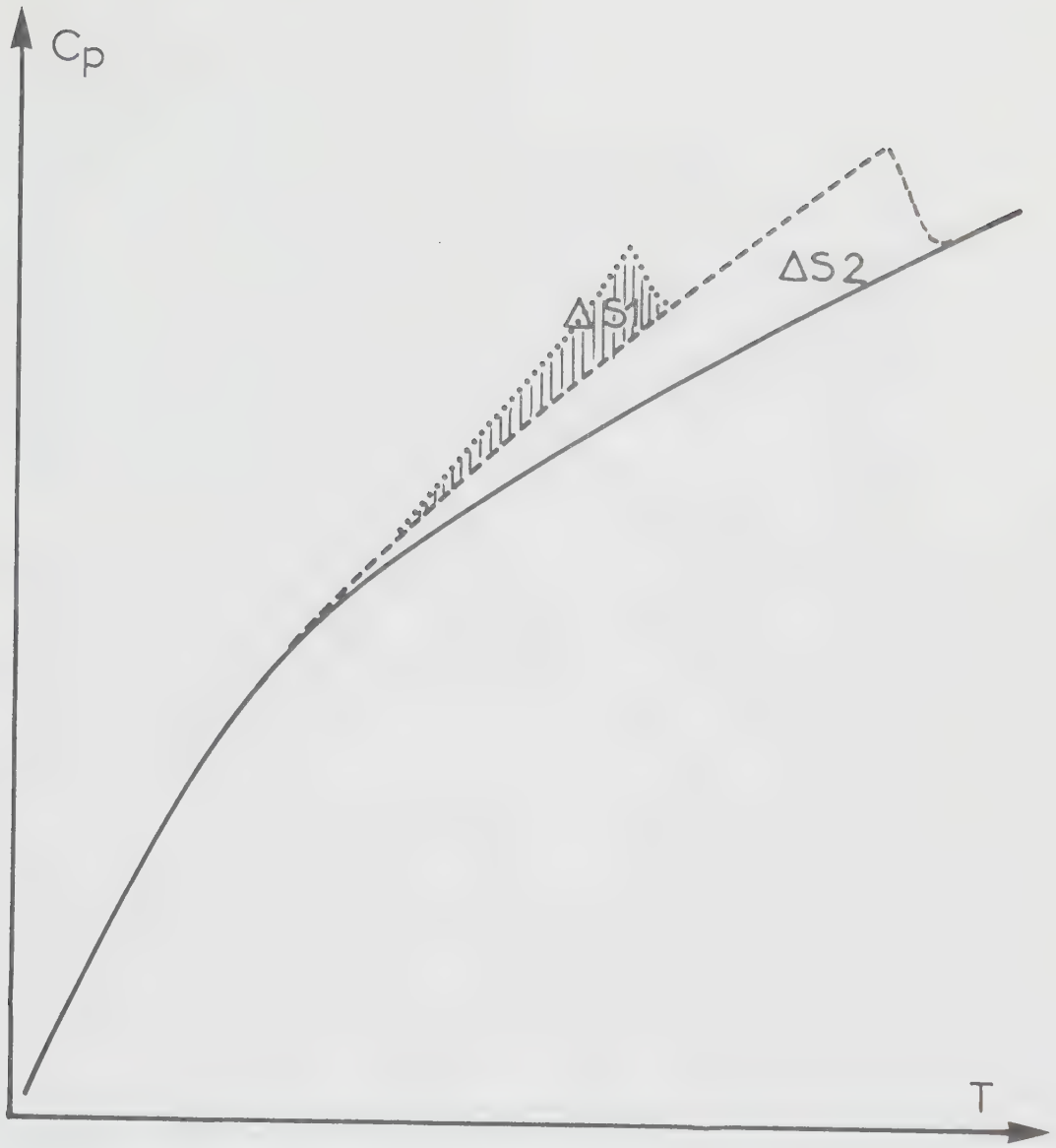


d'empilement compact déjà plusieurs fois mentionnées, ces vibrations seraient en phase, d'une molécule à l'autre, le long d'un tronçon de pile, donnant lieu aux corrélations observées par diffusion des rayons X.

IV. 4 - MECANISME DES REORIENTATIONS MOLECULAIRES.

Compte tenu de tous les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques, pour étudier le comportement des dérivés chlorés de l'HMB en phase solide, il semble possible d'envisager un mécanisme unique pour les mouvements moléculaires observés avec tous ces composés en phase solide.

Etant donné sa géométrie, une molécule, au niveau d'une lacune ou d'une face cristalline, (jouissant ainsi d'un plus grand degré de liberté) se réoriente par sauts aléatoires de $2\Pi/6$ autour de son axe pseudo-sénaire. A cause de l'empilement très compact des molécules dans le cristal, elle entraîne, dans un même mouvement, la molécule voisine de la même pile. Le mouvement se propage alors de molécule en molécule, le long de la pile, jusqu'à la lacune ou face cristalline suivante, où cessent



—— Chaleur Spécifique de base

----- augmentation due a la réorientation pseudo-senaire

..... " " " " modification de la rotation genee des methyles

FIG. 7

les corrélations d'origine stérique.

Cette réorientation, dont le début est favorisé par la rotation gênée des groupements méthyle, concerne toutes les molécules du cristal mais affecte très peu l'ordre cristallin : elle conserve les orientations relatives des molécules les unes par rapport aux autres sur tout un tronçon de pile. En revanche, elle modifie les interactions intermoléculaires et la fréquence de rotation gênée des groupements méthyle.

La modification de cette fréquence de rotation gênée des groupements méthyle entraîne une anomalie de chaleur spécifique, accompagnée d'une variation d'entropie ΔS_I. Cette anomalie de chaleur spécifique vient se superposer à celle produite par la réorientation pseudo-sénaire de la molécule entre orientations discernables, Fig. (VII).

Le désordre d'orientation qui résulte de ce mécanisme n'est que partiel et la variation d'entropie de configuration correspondante, ΔS_{II} est très inférieure à celle qui correspondrait à une réorientation indépendante de toutes les molécules entre toutes les orientations discernables permises ($\Delta S = R \text{ Log } n$).

Ce mécanisme semble compatible avec tous les résultats expérimentaux observés :

Les corrélations moléculaires sont préservées jusqu'à une température élevée (300 K) et sans doute jusqu'à la transition de phase observée légèrement au-dessous du point de fusion avec ces composés (28-29). Seule une modification des paramètres cristallins et de l'empilement moléculaire doit permettre des mouvements de réorientations plus indépendants.

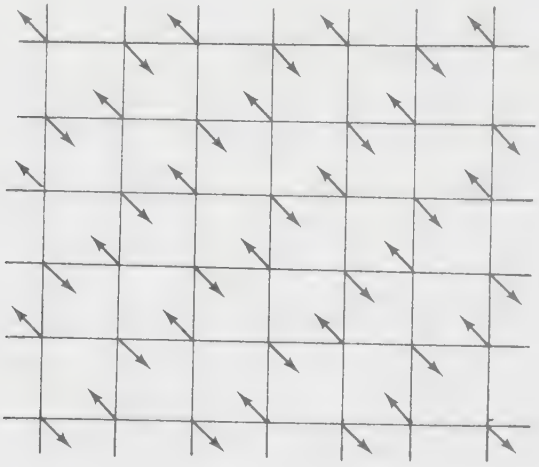
Ce mécanisme, faisant intervenir la réorientation de toutes les molécules, apparaît en résonance magnétique nucléaire large bande dès que la fréquence des réorientations est suffisante (10^4 Hz).

A température élevée, les orientations aléatoires des tronçons de pile les unes par rapport aux autres expliquent la permittivité diélectrique élevée observée avec tous les composés polaires.

A basse température, deux comportements peuvent être observés suivant la valeur du moment dipolaire de la molécule :

- Si le moment dipolaire est élevé (comme c'est le cas pour le 1.2.3.TCTMB (μ = 3,15 D), les interactions dipolaires sont suffisantes pour orienter les tronçons de pile les uns par rapport aux autres : la structure est parfaitement ordonnée : les dipôles sont antiparallèles à l'intérieur des piles et

antiparallèles d'une pile à l'autre (21).



- Si le moment dipolaire est plus faible (PCT, μ = 1,55 D) ou nul (DCD, μ = 0), les interactions dipolaires se limitent aux molécules d'un même tronçon de pile. Mais les différents tronçons de pile sont figés au fur et à mesure de l'abaissement de la température dans des orientations aléatoires les unes par rapport aux autres : à 120 K, la permittivité diélectrique du PCT est élevée (19), tandis que le DCD présente une structure partiellement désordonnée (26).

B I B L I O G R A P H I E

1) J.P. JONES, R.G. EADES, K.W. TERRY, J.P. LLEWELLYN. Proc. Phys. Soc., Ser. 2, 415 (1968)

2) W.E. PUTNAM, J.E. KILPATRICK. J. Chem. Phys., 27, 1075 (1957)

3) R.D. TAYLOR, J.E. KILPATRICK. J. Chem. Phys., 23, 1232 (1955)

4) R.D. TAYLOR, B.H. JOHNSON, J.E. KILPATRICK. J. Chem. Phys., 23, 1225 (1955)

5) P.S. ALLEN, A. COWKING. J. Chem. Phys., 47, 4286 (1967) H.W. BERNARD, J.E. TANNER, J.G. ASTON. J. Chem. Phys., 50, 5016 (1969)

6) Z.M. EL SAFFAR. J. Chem. Phys., 36, 1093 (1962)

7) M. FRANKOSKY, J.G. ASTON. J. Phys. Chem., 69, 3126 (1965)

8) O. SCHNEPP. J. Chem. Phys., 29, 56 (1958) et 30, 48 (1959)

9) J.J. RUSH, T.I. TAYLOR. J. Chem. Phys., 44, 2749 (1966)

10) W.C. HAMILTON, J.W. EDMONDS, A. TIPPE, J.J. RUSH. Faraday Discussions, 48, 192 (1969)

11) J.J. RUSH, T.I. TAYLOR. J. Phys. Chem., 68, 2534 (1964)

12) P.A. GIGUERE, M. BOISVERT. "Tables des Fonctions Thermodynamiques de Debye", Les Presses de l'Université Laval. Québec (1962)

13) P.S. ALLEN, A. COWKING. J. Chem. Phys., 49, 789 (1968)

14) J.J. RUSH. J. Chem. Phys., 47, 3936 (1967)

15) K.C. INGHAM. J. Phys. Chem., 76, 551 (1972)

16) T.D. ALGER, D.M. GRANT, R.K. HARRIS. J. Phys. Chem., 76, 281 (1972)

B I B L I O G R A P H I E

17) R.C. SHAPIRO, D.R. WILLIAMS. Mol. Phys., 22, 301 (1971)

18) J.M. CHEZEAU, J.H. STRANGE, C. BROT. J. Chem. Phys., 56, 1380 (1972)

19) C. BROT, I. DARMON. J. Chem. Phys., 53, 2771 (1971)
I. DARMON. Thèse, Paris (1969)

20) A.I. KITAIGORODSKII. Acta Cryst., 18, 585 (1965)

21) R. FOURME. Thèse, Paris (1970)
R. FOURME, M. RENAUD, D. ANDRE. Mol. Cryst. b, 17, 209 (1972)

22) W.J. DUNNING. J. Phys. Chem. Solids, 18, 21 (1961)

23) P.F. HIGGINS, R.A.B. IVOR, L.A.K. STAVELEY, J.J. DES, C. WIRDEN. J. Chem. Soc., 5762 (1964)

24) G.M. HOOD, J.N. SHERWOOD. Mol. Cryst., 1, 97 (1966)

25) C. BROT, I. DARMON. J. Chim. Phys., 63, 100 (1966)

26) J.C. MESSAGER, J. BLOT. Comptes Rendus Acad. Sc., 272 B, 684 (1971)

27) A.M. LEVELUT, M. LAMBERT. (sous presse) (1972)

28) H. CHIHARA, S. SEKI. Nature, 162, 774 (1948)

29) Y. BALCOU, J. MEINNEL. J. Chim. Phys., 63, 114 (1966)

C O N C L U S I O N

La mesure des chaleurs spécifiques et des entropies d'un certain nombre de dérivés chlorés de l'HMB, polaires et non polaires, a permis, compte tenu des résultats obtenus par d'autres techniques, d'élaborer un mécanisme unique pour les réorientations moléculaires complexes observées en phase solide avec ces molécules pourtant simples.

Ce résultat a pu être obtenu grâce à deux séries d'études indispensables :

- une étude complète d'un même composé par un grand nombre de techniques complémentaires, sensibles chacune à un aspect particulier du mécanisme.

- une étude, par une même technique, de toute une série de composés de la même famille dont les différences de comportement peuvent être reliées aux différences de structures moléculaires : proportions relatives des atomes de chlore et des groupements méthyle, symétrie et moment dipolaire.

A N N E X E I

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES MOLAIRES

Les propriétés thermodynamiques molaires, facilement déterminées à partir des mesures de chaleur spécifique, sont utiles pour l'étude des réactions chimiques dans lesquelles peuvent intervenir ces composés.

Ces différentes fonctions thermodynamiques sont :

la chaleur spécifique $Cp = f(T)$

l'enthalpie $\mathcal{H} = H - Ho = \int_{o}^{T} Cp(T).dT$

l'entropie $\mathcal{S} = S - So = \int_{o}^{T} [Cp(T)/T].dT$

l'énergie libre F ou $G = \mathcal{H} - T\mathcal{S}$

Elles s'obtiennent par intégration directe des courbes expérimentales $Cp = f(T)$ et $Cp/T = f(T)$.

L'extrapolation de ces courbes entre 0 K et les premières mesures expérimentales, situées entre 20 et 40 K, a été effectuée à partir des équations (1)

$$Cp = a\,T^3 + \gamma T \qquad \text{I}$$

$$Cp/T = a\,T^2 + \gamma \qquad \text{II}$$

et par comparaison avec les courbes correspondantes obtenues avec les deux dérivés extrêmes HCB et HMB (2-3). En effet ces deux derniers corps ont été étudiés à des

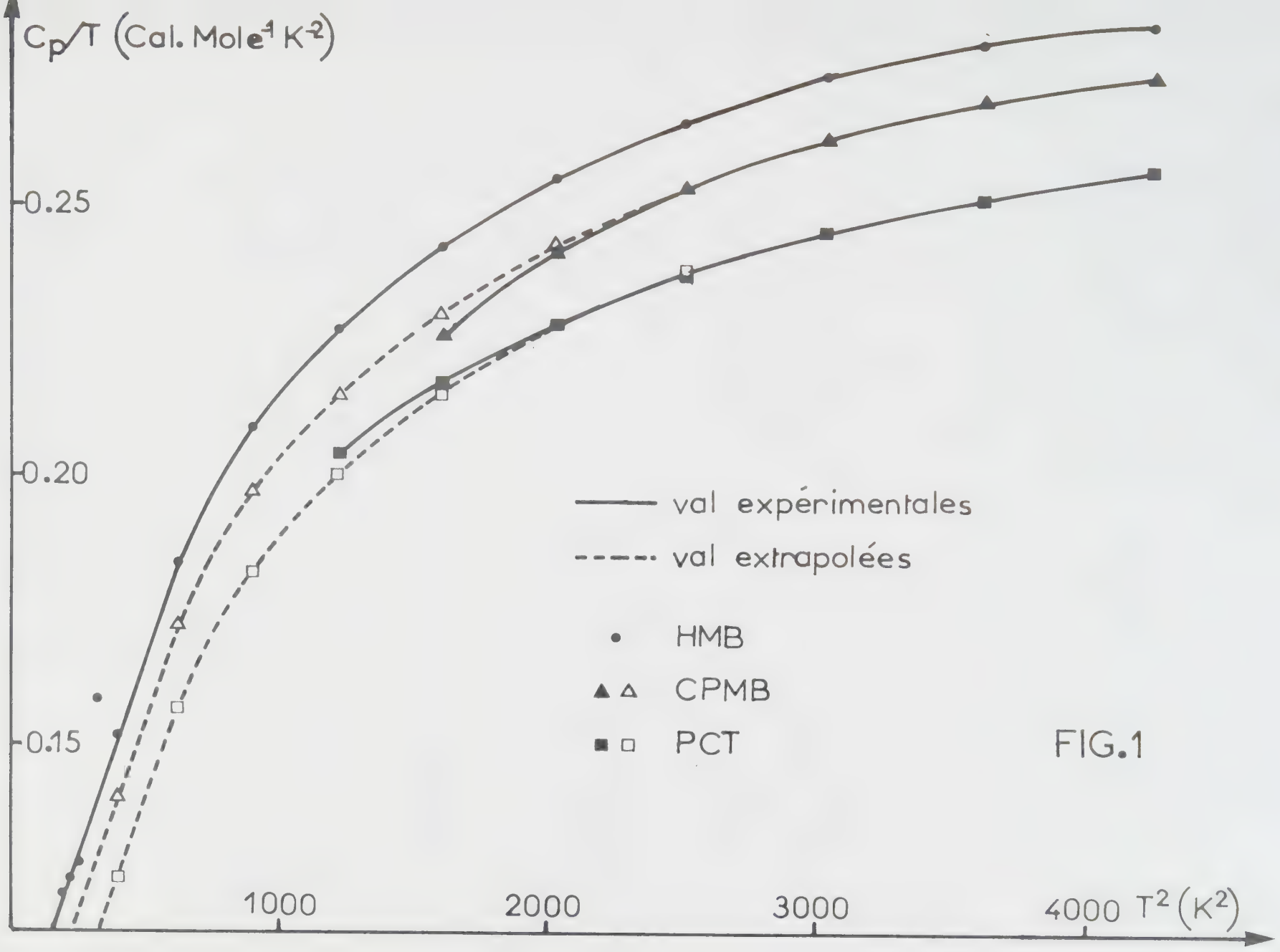

Cp/T (Cal. Mole⁻¹ K⁻²)
0.25
0.20
0.15
1000
2000
3000
4000 T² (K²)
val expérimentales
val extrapolées
HMB
CPMB
PCT

FIG.1

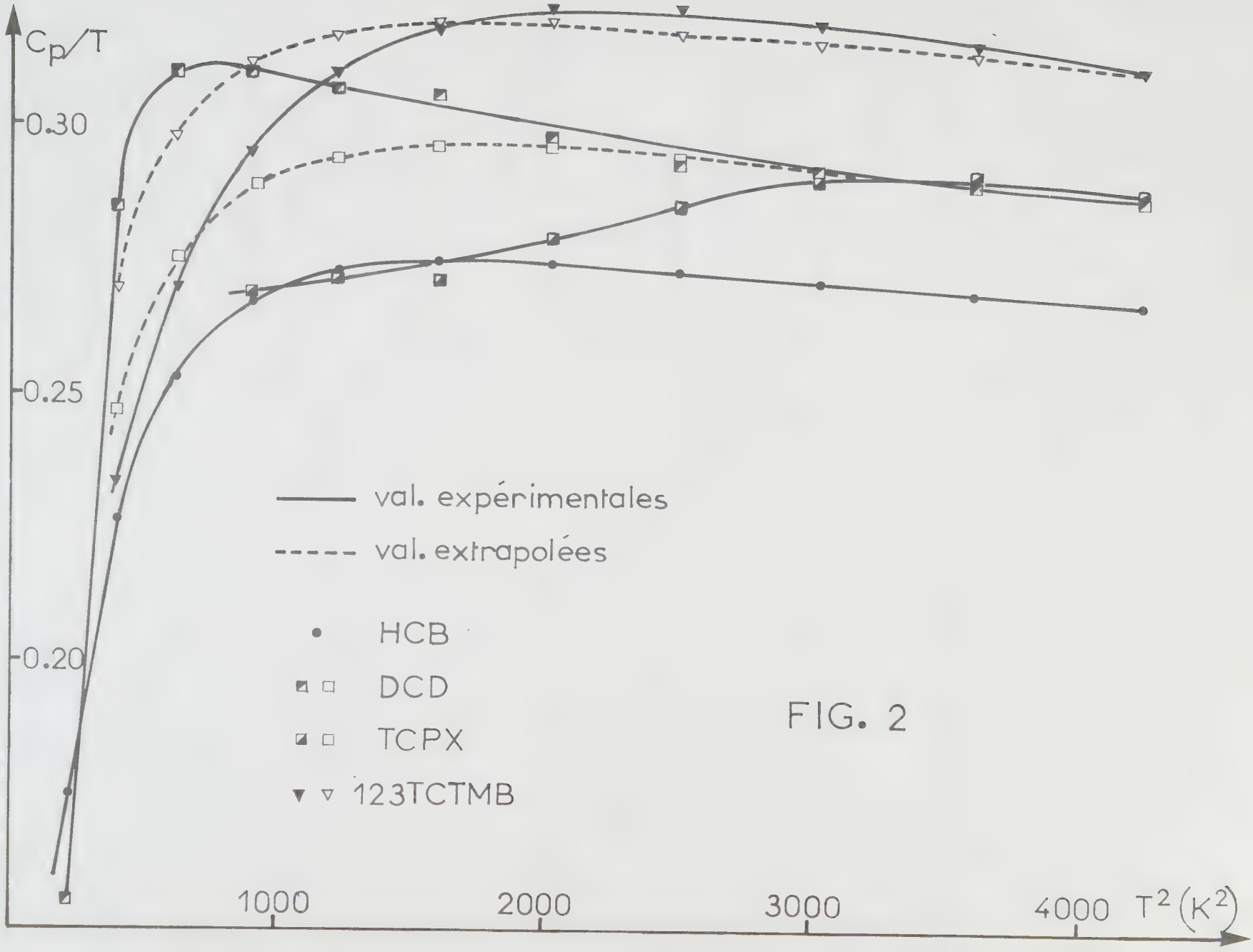

Cp/T
0.30
0.25
0.20
1000
2000
3000
4000
T² (K²)
val. expérimentales
val. extrapolées
HCB
DCD
TCPX
123TCTMB

FIG. 2

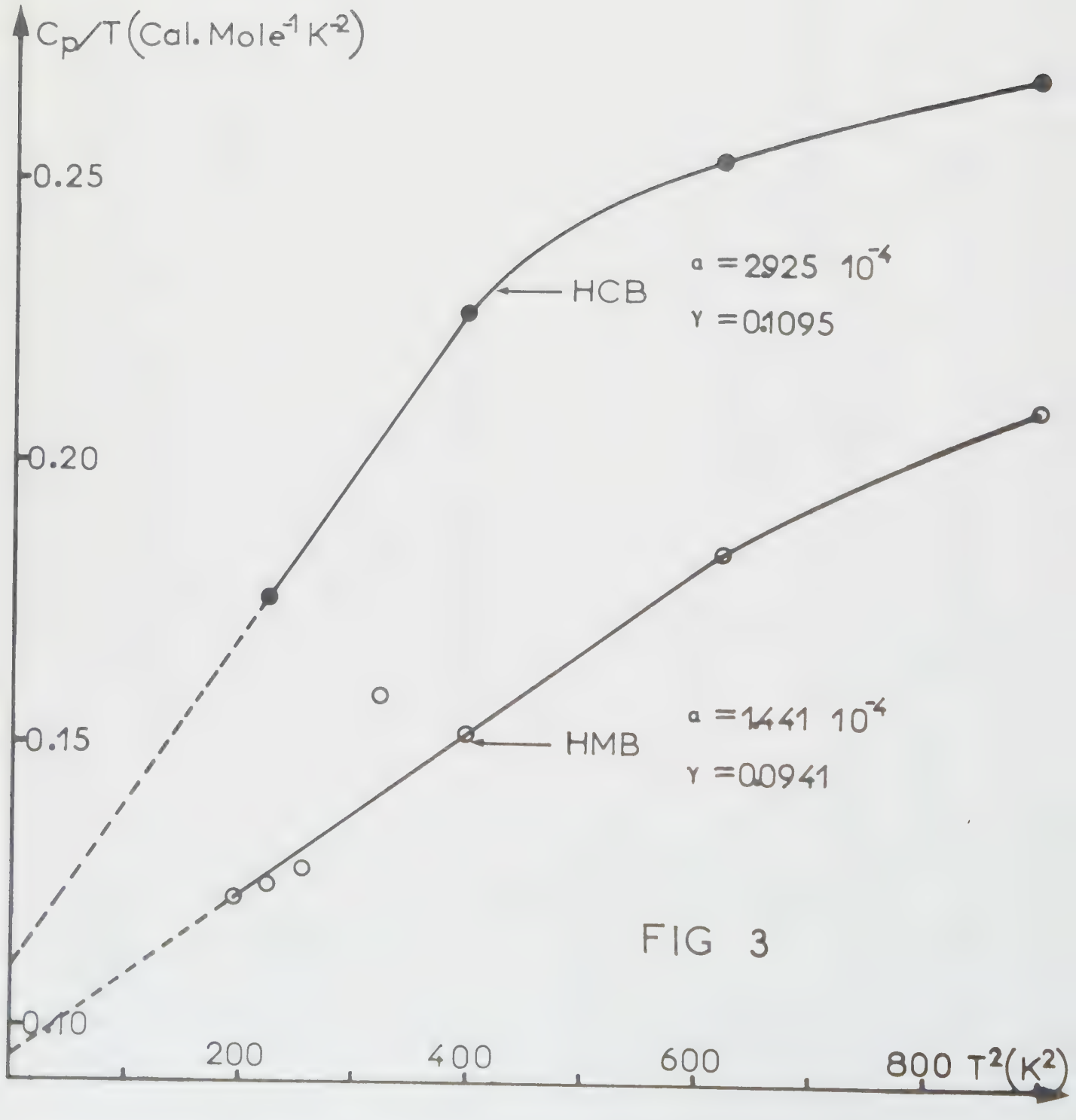

C_p/T (Cal. Mole^{-1} K^{-2})
0.25
0.20
0.15
0.10
HCB
$\alpha = 2925\ 10^{-4}$
$\gamma = 0.1095$
HMB
$\alpha = 1.441\ 10^{-4}$
$\gamma = 0.0941$
200
400
600
800 $T^2(K^2)$

FIG 3

TABLEAU I

posé	T	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
CB	Cp/T	0,254	0,268	0,273	0,275	0,275	0,273	0,271	0,269	0,266	0,264
MB	Cp/T			0,310	0,318	0,322	0,322	0,319	0,315	0,310	0,30
	Δ			+ 37	+ 43	+ 47	+ 49	+ 48	+ 46	+ 44	+ 40
PX	Cp/T	0,275						0,290	0,290	0,287	0,28
	Δ	+ 21						+ 19	+ 23	+ 21	+ 1
CD	Cp/T	0				0,298	0,293	0,292	0,289	0,286	0,28
	Δ					+ 23	+ 20	+ 21	+ 20	+ 20	+ 1
MB	Cp/T			0,227	0,242	0,255	0,265	0,274	0,279	0,283	0,2
CT	Cp/T				0,226	0,241	0,253	0,262	0,269	0,273	0,2
	Δ				- 16	- 14	- 12	- 12	- 10	- 10	- 8
MB	Cp/T			0,304	0,317	0,328	0,337	0,345	0,351	0,356	0,3
	Δ			+ 77	+ 75	+ 73	+ 72	+ 71	+ 72	+ 73	+ 7

TABLEAU II

Composé	Δ moy	a	γ	H_{20}	S_{20}
HCB		$2,925\ 10^{-4}$	0,109	33,500	2,960
TCTMB	+ 44	$2,925\ 10^{-4}$	0,153	42,300	3,840
TCPX	+ 20	$2,925\ 10^{-4}$	0,130	37,700	3,380
DCD	+ 20	$2,925\ 10^{-4}$	0,130	37,700	3,380
HMB		$1,441\ 10^{-4}$	0,094	24,564	2,264
PCT	- 12	$1,441\ 10^{-4}$	0,082	22,164	2,024
CPMB	+ 73	$1,441\ 10^{-4}$	0,167	39,164	3,724

TABLEAU III

T (K)	TCTMB		TCPX et DCD		PCT		CPMB	
	Cp^*/T	Cp^*	Cp^*/T	Cp^*	Cp^*/T	Cp^*	Cp^*/T	Cp^*
20	0,270	5,40	0,247	4,94	0,140	2,80	0,225	4,50
25	0,298	7,45	0,275	6,87	0,172	4,30	0,257	6,43
30	0,312	9,36	0,289	8,67	0,197	5,91	0,282	8,46
35	0,317	11,09	0,294	10,29	0,215	7,52	0,300	10,50
40	0,319	12,76	0,296	11,84	0,230	9,20	0,315	12,60
45	0,319	14,35	0,296	13,32	0,243	10,93	0,328	14,76
50	0,317	15,85	0,294	14,70	0,253	12,65	0,338	16,90
55	0,315	17,32	0,292	16,06				
60	0,313	18,78	0,290	17,40				
65								
	comparaison avec HCB				comparaison avec HMB			

TABLEAU

ICT : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES [illegible]

T (K)	Cp cal mole^{-1} K^{-1}	H - Ho cal mole^{-1}	S - So cal mole^{-1} K^{-1}	G cal mole^{-1}
20	2,80 *	22,10	2,024	18,32
25	4,30 *	39,91	2,804	30,10
30	5,91 *	65,43	3,726	46,35
35	7,52 *	99,01	4,756	67,45
40	9,20 *	140,81	5,869	93,95
45	10,93 *	191,13	7,051	126,16
50	12,65 *	250,08	8,291	164,47
55	14,43	317,78	9,579	209,06
60	16,15	394,23	10,906	260,13
65	17,75	478,98	12,262	318,05
70	19,30	571,60	13,634	382,78
75	20,72	671,65	15,014	454,40
80	22,00	778,45	16,392	532,91
85	23,23	891,53	17,762	618,24
90	24,35	1010,5	19,119	710,21
95	25,37	1134,8	20,462	809,09
100	26,25	1263,8	21,784	914,60
105	27,03	1397,0	23,082	1026,6
110	27,79	1534,1	24,357	1145,2
115	26,80	1675,0	25,612	1270,4
120	29,46	1820,2	26,847	1401,4
125	30,32	1969,6	28,067	1538,8
130	31,19	2123,4	29,274	1682,2
135	32,05	2281,5	30,467	1831,5
140	33,08	2444,3	31,649	1986,6
145	33,80	2611,5	32,822	2147,7
150	34,63	2782,6	33,982	2314,7
155	33,35	2957,6	35,129	2487,4
160	36,00	3135,9	36,262	2666,0
165	36,60	3317,4	37,379	2850,1
170	37,14	3501,8	38,479	3039,6
175	37,68	3688,8	39,562	3234,5
180	38,28	3878,7	40,632	3435,0
190	39,52	4267,3	42,734	3852,2
200	40,92	4669,5	44,799	4290,3
210	42,31	5085,7	46,829	4748,4
220	43,63	5515,4	48,824	5225,9
230	44,87	5957,9	50,789	5723,6
240	46,06	6412,5	52,709	6237,7
250	47,20	6878,8	54,614	6774,7
260	48,33	7356,5	56,489	7330,6
270	49,44	7845,3	58,334	7904,9
280	50,59	8345,5	60,154	8497,6
290	51,79	8857,4	61,954	9109,3
300	53,04	9381,5	63,734	9738,7
310	54,15	9917,5	65,491	10385
320	55,30	10465	67,228	11048

To [illegible]

J = [illegible] cal

TABLEAU V

CPMB : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES MOLAIRES

T (K)	Cp cal $mole^{-1}$ K^{-1}	H - Ho cal $mole^{-1}$ K^{-1}	S - So cal $mole^{-1}$ K^{-2}	G cal $mole^{-1}$
20	4,50 *	39,16	3,724	35,32
25	6,43 *	66,48	4,929	56,74
30	8,46 *	103,71	6,276	84,57
35	10,50 *	151,11	7,731	119,47
40	12,60 *	208,86	9,269	161,90
45	14,76 *	277,26	10,876	212,16
50	16,90 *	356,41	12,541	270,64
55	18,97	445,91	14,246	337,62
60	21,05	545,96	15,986	413,20
65	23,15	656,46	17,753	497,48
70	24,87	776,51	19,531	590,66
75	26,25	904,31	21,295	692,81
80	27,50	1038,7	23,029	803,62
85	28,66	1179,1	24,731	923,03
90	29,75	1325,1	26,400	1050,9
95	30,72	1476,3	28,035	1187,0
100	31,67	1632,3	29,635	1331,2
105	32,67	1793,1	31,205	1483,4
110	33,72	1959,1	32,749	1643,3
115	34,78	2130,3	34,271	1810,9
120	35,89	2307,0	35,771	1985,5
125	37,13	2489,6	37,265	2168,5
130	38,43	2678,5	38,746	2358,5
135	39,94	2874,4	40,225	2556,0
140	42,27	3079,9	41,719	2760,8
145	43,75	3296,1	43,236	2973,1
150	43,88	3515,5	44,723	3192,9
155	43,59	3733,7	46,154	3420,2
160	43,78	3952,0	47,540	3654,4
165	44,37	4172,2	48,894	3895,3
170	49,75	4403,5	50,275	4143,2
175	45,00	4660,5	51,765	4398,4
180	44,05	4882,0	53,013	4660,3
185	44,75	5104,0	54,229	4928,4
190	44,53	5329,7	55,433	5202,6
195	46,30	5559,3	56,625	5482,6
200	47,06	5792,8	57,807	5768,6
210	48,53	6270,7	60,139	6358,5
220	49,91	6763,1	62,429	6971,3
230	51,13	7268,3	64,673	7606,5
240	52,25	7785,2	66,872	8264,1
250	53,48	8313,7	69,030	8943,8
260	54,93	8855,4	71,154	9644,6
270	56,72	9413,4	73,261	10367
280	58,53	9989,6	75,356	11110
290	60,36	10583	77,442	11875
300	62,18	11196	79,519	12660

To = 273,15 K

J = 4,184 cal

M = 182,695 g

TABLEAU VI

DCD : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES MOLAIRES

T (K)	Cp cal mole^{-1} K^{-1}		H - Ho cal mole^{-1}	S - So cal mole^{-1} K^{-2}	G cal mole^{-}
20	4,94	*	37,70	3,380	29,90
25	6,87	*	67,22	4,685	49,90
30	8,67	*	106,07	6,095	76,78
35	10,29	*	153,47	7,552	110,85
40	11,84	*	208,80	9,027	152,28
45	13,32	*	271,70	10,507	201,11
50	14,70	*	341,75	11,982	257,35
55	16,06	*	418,65	13,447	320,93
60	17,40	*	502,30	14,902	391,82
65	18,62		592,27	16,342	469,96
70	19,82		688,37	17,766	555,25
75	20,95		790,30	19,172	647,60
80	22,03		897,75	20,558	746,89
85	23,05		1010,4	21,924	853,14
90	24,03		1128,1	23,262	965,48
95	24,94		1250,5	24,586	1085,2
100	25,80		1377,4	25,887	1211,3
105	26,72		1508,7	27,168	1343,9
110	27,65		1644,6	28,432	1482,9
115	28,55		1785,1	29,681	1628,2
120	29,44		1930,1	30,915	1779,7
125	30,30		2079,4	32,134	1937,3
130	31,17		2233,1	33,339	2100,9
135	32,06		2391,2	34,531	2270,5
140	32,96		2553,7	35,713	2446,1
145	33,85		2720,8	36,885	2627,5
150	34,72		2892,2	38,047	2814,8
155	35,87		3068,5	39,202	3007,8
160	40,00		3254,1	40,380	3206,7
165	45,00		3493,1	41,849	3412,0
170	37,88		3686,1	43,000	3623,9
175	38,38		3876,7	44,105	3841,7
180	38,96		4070,1	45,194	4064,8
185	39,58		4266,4	46,270	4293,5
190	40,25		4466,0	47,334	4527,5
200	41,73		4875,9	49,436	5011,3
210	43,25		5300,8	51,508	5515,9
220	44,76		5740,8	53,554	6041,1
230	46,23		6195,8	55,576	6586,7
240	47,65		6665,2	57,573	7152,3
250	49,07		7148,8	59,546	7737,7
260	50,50		7646,6	61,498	8342,9
270	51,90		8158,6	63,430	8967,5
280	53,32		8684,7	65,343	9611,3
290	54,73		9225,0	67,238	10274
300					

To = 273,15 K

[illegible],1[illegible] cal

[illegible] J

TABLEAU VII

TCPX : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES MOLAIRES

T (K)	Cp cal mole^{-1} K^{-1}	H - Ho cal mole^{-1} K^{-1}	S - So cal mole^{-1} K^{-2}	G cal mole
20	4,94 *	37,70	3,380	29,90
25	6,87 *	67,22	4,685	49,90
30	8,67 *	106,07	6,095	76,78
35	10,29 *	153,47	7,552	110,85
40	11,84 *	208,80	9,027	152,28
45	13,32 *	271,70	10,507	201,11
50	14,70 *	341,75	11,982	257,35
55	16,06 *	418,65	13,447	320,93
60	17,40 *	502,30	14,902	391,82
65	18,65	592,50	16,345	469,92
70	19,80	688,62	17,769	555,21
75	20,87	790,30	19,172	647,60
80	21,88	897,17	20,551	746,91
85	22,87	1009,0	21,907	853,09
90	23,85	1125,8	23,242	965,98
95	24,73	1247,3	24,555	1085,4
100	25,64	1373,2	25,847	1211,5
105	26,58	1503,8	27,121	1343,9
110	27,55	1639,1	28,380	1482,7
115	28,56	1779,3	29,626	1627,7
120	29,60	1924,7	30,863	1778,9
125	30,75	2075,6	32,095	1936,3
130	32,13	2232,8	33,328	2099,8
135	34,15	2398,3	34,584	2270,5
140	35,64	2573,0	35,854	2446,5
145	36,77	2753,9	37,123	2628,9
150	38,04	2940,8	38,391	2817,8
155	39,83	3135,2	39,665	3012,9
160	41,95	3342,5	40,986	3215,3
165	38,18	3538,4	42,193	3423,4
170	38,61	3730,4	43,339	3637,2
175	39,13	3924,8	44,465	3856,6
180	39,67	4121,8	45,575	4081,7
185	40,26	4321,6	46,670	4312,3
190	40,94	4524,6	47,752	4548,3
195	41,59	4730,9	48,824	4789,8
200	42,28	4940,6	49,885	5036,4
210	43,64	5370,2	51,981	5545,8
220	45,00	5813,4	54,042	6075,8
230	46,35	6270,1	56,072	6624,5
240	47,71	6740,5	58,073	7197,0
250	49,07	7224,3	60,048	7787,7
260	50,42	7721,8	61,998	8397,7
270	51,77	8232,7	63,926	9027,3
280	53,14	8757,3	65,834	9676,2
290	54,50	9295,5	67,722	10354
300	55,85	9847,2	69,593	11031
310	57,23	10412	71,447	11736
320	58,58	10991	73,285	12460
330	59,95	11584	75,109	13202

To = 273,15 K

J = 4,184 cal

TCTMB : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES MOLAIRES

T (K)	Cp cal mole^{-1} K^{-1}	H - Ho cal mole^{-1}	S - So cal mole^{-1} K^{-2}	G cal mole^{-1}
20	5,40 *	42,30	3,840	34,50
25	7,45 *	74,42	5,260	57,08
30	9,36 *	116,45	6,785	87,10
35	11,09 *	167,57	8,357	124,92
40	12,76 *	227,20	9,947	170,68
45	14,35 *	294,97	11,542	224,42
50	15,85 *	370,47	13,132	286,13
55	17,32 *	453,40	14,712	355,76
60	18,78 *	543,65	16,282	433,27
65	20,17	641,02	17,840	518,58
70	21,32	744,74	19,376	611,58
75	22,44	854,14	20,885	712,23
80	23,54	969,09	22,368	820,35
85	24,54	1089,3	23,825	935,82
90	25,62	1214,7	25,258	1058,5
95	26,62	1345,3	26,670	1188,3
100	27,63	1480,9	28,061	1325,2
110	29,59	1767,0	30,786	1619,5
120	31,59	2072,9	33,445	1940,5
130	33,58	2398,7	36,051	2287,9
140	35,61	2744,7	38,613	2661,1
150	37,71	3111,3	41,141	3059,8
160	39,89	3499,3	43,644	3483,7
170	42,13	3909,4	46,129	3932,5
180	44,57	4342,9	48,606	4406,2
190	47,03	4800,9	51,080	4904,3
195	47,97	5038,4	52,313	5162,6
200	48,56	5279,7	53,535	5427,3
205	49,05	5523,7	54,739	5697,8
210	49,42	5769,9	55,924	5974,1
215	49,76	6017,8	57,090	6256,5
220	50,07	6267,4	58,237	6544,7
225	50,62	6519,1	59,368	6838,7
230	51,91	6775,4	60,494	7138,2
235	53,22	7038,2	61,624	7443,4
240	54,54	7307,6	62,757	7754,1
245	55,85	7583,6	63,894	8070,4
250	57,10	7866,0	65,034	8392,5
255	57,81	8153,3	66,171	8720,3
260	57,29	8441,0	67,288	9053,9
265	56,83	8726,3	68,374	9393,8
270	56,69	9010,1	69,434	9737,1
275	57,31	9295,1	70,479	10087
280	57,88	9583,1	71,517	10509
290	59,20	10168	73,571	11167
300	60,56	10767	75,600	11913

To = 273,15 K

J = 4,184 cal

M = [illegible]

températures suffisamment basses pour que les équations I et II soient vérifiées. Cette comparaison permet une détermination plus sûre des constantes a et γ : les mesures dans ce domaine de température sont parfois dispersées (TCPX) ou elles n'ont pu être effectuées à température suffisamment basse (PCT) pour que l'équation II puisse être vérifiée.

Les résultats de ces comparaisons sont présentés sur les courbes I à III et donnés dans les tableaux I à III.

Les fonctions thermodynamiques molaires sont données dans les tableaux IV à VIII.

B I B L I O G R A P H I E

1) LEWIS et RANDALL. "Thermodynamics", Mc GrawHill Novaro, p. 122 (1965)

2) D.L. HILDENBRAND, W.R. KRAMER, D.R. STULL. J. Phys. Chem., 62, 958 (1958)

3) M. FRANKOSKY, J.G. ASTON. J. Phys. Chem., 69, 3126 (1965)

A N N E X E II

CHALEUR SPECIFIQUE THEORIQUE DU TCTMB

La chaleur spécifique d'un cristal peut être calculée à partir des fréquences de vibrations internes et externes des molécules dans le réseau cristallin, au moyen des tables de fonctions thermodynamiques de Debye (1).

$$Cv = 9R \left[\frac{4}{x^3} \int_0^x \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx - \frac{x}{e^x - 1} \right]$$

Cv est la chaleur spécifique à volume constant.

R est la constante des gaz. $R = 1{,}98726 \pm 0{,}003$ cal.deg^{-1}.

x est l'argument $x = h\nu/kT = \Theta/T$

h est la constante de Planck $h = 6{,}6238\ 15^{27}$ erg sec^{-1}

ν est la fréquence caractéristique

k est la constante de Boltzmann $k = 1{,}38026\ 10^{-6}$ erg deg^{-1}

T est la température absolue

Θ est la température caractéristique de Debye du solide.

La chaleur spécifique à pression constante, Cp, peut être déterminée à partir de celle à volume constant.

Pour un solide :

$$Cp - Cv = \frac{\alpha^2 \, VT}{\beta}$$

α est le coefficient d'expansion thermique, β la compressibilité et V le volume molaire du cristal.

Détermination des fréquences de vibration.

a) Fréquences internes.

Les 57 vibrations internes de la molécule de TCTMB sont difficiles à attribuer, surtout celles de basses fréquences, nombreuses et très importantes du point de vue énergétique. Elles ont été mesurées par Raman-Laser (2), I.R. et I.R. lointain (Interféromètre Grubb-Parsons Iris III) (3). Les résultats sont donnés dans le tableau I.

Les attributions ont été effectuées grossièrement par comparaison avec les molécules les plus voisines :

C_6H_6 (4 - 5)	C_6F_5Me (10)
C_6Cl_6 (5 - 6 - 7)	C_6F_5Cl (10)
C_6Me_6 (5 - 8)	C_6Cl_5Me (6)
C_6F_6 (5 - 9 - 10 - 11)	

Les fréquences du plan benzénique et des six substituants considérés comme ponctuels sont données dans le tableau II.

Les fréquences propres des groupements méthyles varient peu d'un composé à l'autre ; elles sont données dans le tableau III.

TABLEAU I

TCTMB : RAIES D'ABSORPTION OBSERVEES EN RAMAN-LASER, I.R. LOINTAIN ET I.R. EN CM^{-1}

Raman-Laser	I.R. Lointain	I.R.
19		
	24	
29,5		
34,5	35,5	
48	48	
54		
62,5	61	
	73	
	84	
	95	
109,5	106	
119,5	119	
	131	
	143,5	
	156	
	167	
	178,5	
	201	
	214	
232,5	227	
293	295,5	280
332,5	335	
352	351,5	350
359	358,5	
	377	
395	387	385
451		440

Raman-Laser	I.R. Lointain	I.R.
541		533
		593
		692
		725
		735
777		765
		922
		945
		1005
		1025
		1055(?)
		1080
		1163
		1180
		1255
		1273
		1290
		1375
		1390
		1450
		1555
		1710
		1960
		2650
		2720
		2740
		2800

TABLEAU II

TCTMB : FREQUENCE DU SQUELETTE BENZENIQUE

	C_6Cl_6			C_6Me_6		C_6F_6			C_6F_5Me	C_6F_5Cl	C_6Cl_5Me	TCTMB
	(5)	(6)	(7)	(8)		(5)	(9)	(10) (11)	(10)	(10)	(6)	
1			372	555 *	(508)	560		559	552	516		387
2			1210	1303 *	(1298)	1490		1490	1440	1448		1255
6a			219	450 *	(229)	215		264	269	277		156
7a			1512	1371 *	(1385)	1660		1655	1659	1643		1555
8a			870		1454	1160		1157	1126	1102		922
9a			323		(450)	368		443	442	394		354
12		369	369		552			640	597	589	463	440
13		1108	1108		1333			1323	1307	1300	1118	1163
18a		218	218		241	315		315	313	310		214
19a		699	699		(792)	1007		1011	960	882	748	725
20a		1350	1350		1050	1529		1530	1520	1518	1353	1275
3			630		(550)			691	714	716		692
6b			219		(229)	215		264	288	217		167
7b			1512	1371 *	(1385)	1660		1665	1659	1643		1710
8b			870		1454	1160		1157	1147	1153		945
9b			323		(450)	368		443	442	441		377
14		1224	1224		1542			1253	1264	1274	1304	1180
15		230	230		187			208	190	202		201
18b		218	218		241	315		315	332	310		230
19b		699	699		(792)	1007		1011	1044	1000	680	735
20b		1350	1350		1050	1529		1530	1500	1518	1372	1290
10a	320		340	356	(343)	435	380	370	389	379		294
16a	79	80	80	118	124		119	120	146	116		112
17a	598	594	594	618	538		634	594				533
4	97		97	168	167		171	249	269	217		131
5	774		(704)	778	707		787	(714)	728	622		765
10b	320		340	356	(343)	435	380	370	358	357		334
11	139	209	209	181	171	215	199	215	218	178		143
16b	79	80	80	118	124		119	120	146	116		95
17b	598	594	594	526 * 618	538		634	595	614			593

TABLEAU III

TCTMB : FREQUENCES PROPRES DES GROUPEMENTS CH_3

Fréquence	$1.C_6H_5Me$ (4)	$1.2.C_6H_4Me_2$ (4)	C_6F_5Me (10)	C_6Me_6 (8)	TCTMB
M_1 C-H sym.	2950	2950	2943-2957	2900	2725
M_2 C-H asym.	2950	2950	2978	2895	2725
M_3 δ C-H sym.	1380	1376-1386	1373	1365-1373	1380
M_4 δ C-H asym.	1455-1495	1450	1455	1430-1683	1450
M_6 balancement	1060-1190	1051-1156	1079-1044	992-1095	1040

TABLEAU IV

TCTMB : FREQUENCES DE TORSION DES GROUPEMENTS CH_3

Position de CH_3 sur l'anneau carboné	Hemellitène (12)	Prehnitène (12)	TCTMB
CH_3 central en 2	$93 \pm 8\ cm^{-1}$	$95\ cm^{-1}$	$94\ cm^{-1}$
CH_3 externes en 1 et 3	$177 \pm 7\ cm^{-1}$	$165 \pm 9\ cm^{-1}$	$178\ cm^{-1}$

TABLEAU V

TCTMB : FREQUENCES DE LIBRATION DE LA MOLECULE DANS LE RESEAU

ν = 19, 32 et 51 cm^{-1}.

Les fréquences de torsion des groupements méthyles (CH_3) sont différentes suivant les emplacements respectifs de ces groupements sur le squelette carboné hexagonal. Elles ont été déterminées par diffraction des neutrons par les méthylbenzènes (12).

b) Fréquences externes.

Les fréquences de libration de la molécule dans le réseau ont été observées en Raman-Laser (2), et confirmées par radiocristallographie X (13) et RMN (14) Tableau V.

Les fréquences de translation de la molécule dans le réseau sont traitées par une fonction de Debye à 3 degrés de liberté. La température caractéristique = 138,6 K a été déterminée de façon à obtenir l'égalité entre la chaleur spécifique calculée et la chaleur spécifique expérimentale à basse température :

$$Cp\ (calc) \simeq Cv\ (calc) = Cp\ (exp) \quad \text{entre 20 K et 60 K}$$

Toutes ces fréquences ont permis de calculer Cv entre 20 et 300 K. Tableau VII.

Détermination de Cp à partir de Cv.

A température supérieure à 100 K environ, la chaleur spécifique à pression constante Cp est différente de la chaleur spécifique à volume constant Cv.

$$Cp - Cv = \frac{\alpha^2 VT}{\beta}$$

En absence de données précises concernant le coefficient d'expansion thermique α et la compressibilité β, la différence entre Cp et Cv peut être calculée par la formule approchée de Nernst et Lindeman :

$$Cp - Cv = A\ Cv^2 T$$

La constante A a été déterminée de deux manières différentes.

a) Ajustement des résultats entre 280 et 300 K.

En supposant la transition de phase observée avec le TCTMB, totalement terminée à 280 K, la chaleur spécifique calculée est ajustée à la chaleur spécifique expérimentale observée entre 280 et 300 K.

$$Cp(calc) = Cp(exp)$$

$$A = 7{,}614\ 10^{-6}\ cal\ deg^{-1}\ mole^{-1}$$

b) Comparaison avec l'hexachlorobenzène HCB.

Les atomes de chlore et les groupements méthyles ayant des volumes voisins (liaison C - Cl + rayon Cl = 3,54 Å, liaison C - CH_3 + rayon CH_3 = 3,56 Å), les molécules HCB et TCTMB ont approximativement la même taille. Les structures cristallines à 300 K sont très voisines (15 - 16)

	a	b	c	β	
C_6Cl_6(HCB)	8,08	3,87	16,65	117,0	$P_{21/c}$
1.2.$Cl_2C_6Me_4$	8,16	3,98	16,95	116,4	$P_{21/c}$
1.2.3.$Cl_3C_6Me_3$(TCTMB)	8,22	3,88	17,16	119,2	Z = 2
1.2.4.$Cl_3C_6Me_3$	8,22	3,88	17,31	119,55	Z = 2

Le coefficient A qui résulte de l'expansion du réseau lorsque la température augmente doit être sensiblement identique pour les divers composés. Il a été déterminé pour HCB par comparaison entre la chaleur spécifique expérimentale qui ne présente aucun accident thermique (17) avec la chaleur spécifique calculée à partir des vibrations intramoléculaires, bien connues pour cette molécule beaucoup plus simple que celle de TCTMB (5 - 6 - 7).

La contribution des vibrations du réseau cristallin (librations et translations) a été traitée par une fonction de Debye à 6 degrés de liberté dont la température caractéristique $\Theta = 133,5$ K a été calculée en égalant les chaleurs spécifiques expérimentales et calculée à basse température.

$$Cp(exp) = Cp(calc) \sim Cv(calc) \quad \text{entre 50 et 75 K}$$

$$A = 4,500\ 10^{-6}\ \text{cal deg}^{-2}\ \text{mole}^{-1}$$

Les détails du calcul sont donnés dans le tableau VI.

Résultats.

Les chaleurs spécifiques du TCTMB, calculées par les deux méthodes sont données dans le tableau VII et les courbes correspondantes sont présentées sur la figure I.

Les résultats obtenus ne modifient pas les conclusions concernant la transition de phase observée avec le TCTMB, bien que les valeurs obtenues pour l'enthalpie et l'entropie soient différentes :

$$\left.\begin{aligned} \Delta H &= 235 \text{ cal mole}^{-1} \\ \Delta S &= 1{,}041 \text{ cal mole}^{-1}\ K^{-1} \end{aligned}\right\} A = 7{,}614\ 10^{-6}$$

et

$$\left.\begin{aligned} \Delta H &= 560 \text{ cal mole}^{-1} \\ \Delta S &= 1{,}988 \text{ cal mole}^{-1}\ K^{-1} \end{aligned}\right\} A = 4{,}500\ 10^{-6}$$

Dans le cas des dérivés chlorés de l'hexaméthylbenzène, l'absence de données sûres concernant à la fois les nombreuses fréquences de vibrations internes et externes, les coefficients d'expansion et de compressibilité conduit à trop d'approximations pour le calcul des chaleurs spécifiques. Les valeurs ainsi obtenues ne donnent qu'une indication et ne permettent pas de calculer de manière précise les barrières de potentiel s'opposant aux mouvements observés, à partir des fréquences des réorientations moléculaires.

TABLEAU VI

CALCUL DE LA CHALEUR SPECIFIQUE DE HCB

T	Cp(exp)	Cv(int)	Cp-Cv(int) = C (ext)		C Θ=133,5	Cv	Cp-Cv	$Cp^2.T.10^{-2}$	$A.10^{-6}$
25	6,84	1,140	5,200	111,75	3,936	5,076	1,264		
30	8,03	1,872	6,158	117,33	5,230	7,102	0,928		
35	9,56	2,644	6,916	122,64	6,334	8,978	0,582		
40	11,00	3,430	7,570	126,72	7,238	10,668	0,332		
45	12,36	4,228	8,132	129,78	7,968	12,196	0,164		
50	13,65	5,043	8,607	132,30	8,558	13,601	0,049		
55	14,90	5,875	9,025	133,81	9,034	14,909	-0,009		
60	16,12	6,724	9,396	134,40	9,424	16,148	-0,028		
65	17,30	7,584	9,716	134,48	9,742	17,326	-0,026		
70	18,46	8,450	10,010	133,42	10,008	18,458	0,002		
75	19,57	9,317	10,253	132,45	10,228	19,545	0,025		
80	20,65	10,179	10,471	130,80	10,416	20,595	0,055		
85	21,69	11,032	10,658	128,86	10,574	21,606	0,084		
90	22,70	11,870	10,830	126,09	10,708	22,578	0,122		
95	23,68	12,693	10,987	122,64	10,826	23,519	0,161		
100	24,62	13,496	11,124	118,70	10,924	24,420	0,200	596,33	3,353
110	26,41	15,043			11,090	26,133	0,277		
120	28,10	16,506			11,216	27,722	0,378	922,21	4,098
130	29,69	17,888			11,318	29,206	0,484		
140	31,19	19,195			11,398	30,593	0,597	1310,30	4,556
150	32,61	20,434			11,464	31,898	0,712		
160	33,97	21,612			11,518	33,130	0,840	1756,14	4,783
170	35,27	22,733			11,564	34,297	0,973		
180	36,50	23,805			11,602	35,407	1,093	2256,57	4,843
190	37,69	24,832			11,634	36,466	1,224		
200	38,84	25,817			11,662	37,479	1,361	2809,34	4,844
210	39,93	26,765			11,686	38,451	1,479		
220	40,99	27,678			11,706	39,384	1,606	3412,39	4,706
230	42,02	28,559			11,724	40,283	1,737		
240	43,01	29,410			11,740	41,150	1,860	4063,96	4,576
250	43,96	30,234			11,754	41,988	1,972		
260	44,89	31,030			11,768	42,798	2,092	4762,31	4,392
270	45,78	31,802			11,778	43,580	2,200		
280	46,65	32,551			11,788	44,339	2,311	5504,63	4,198
290	47,48	33,276			11,798	45,074	2,046		
300	48,29	33,980			11,806	45,786	2,504	6289,05	3,981

T = température (K)

Cp(exp) = chaleur spécifique expérimentale

Cv(int) = chaleur spécifique due aux vibrations intramoléculaires

Cp-Cv = C = chaleur spécifique de Debye due aux vibrations cristallines extramoléculaires

Θ = température de Debye. = 133,5 K

A = 4,500 10^{-6} cal deg^{-2} $mole^{-1}$

TABLEAU VII

TCTMB : CHALEURS SPECIFIQUES EXPERIMENTALE, INTERPOLEE ET THEORIQUE

T	Cp(exp.)	Cp'(interp.)	Cp(calc.) $A = 7,614\ 10^{-6}$	Cp(calc.) $A = 4,500\ 10^{-6}$
20	4,68		5,23	5,23
25	6,76			
30	8,84		8,88	8,88
35	10,85			
40	12,74		12,61	12,59
45	14,49			
50	16,08		16,21	16,17
55	17,57			
60	18,90		19,44	19,37
65	20,17			
70	21,32		22,36	22,26
75	22,44			
80	23,54		25,00	24,85
85	24,54			
90	25,62		27,39	27,19
95	26,62			
100	27,63		29,58	29,32
110	29,59			
120	31,59		33,46	33,07
130	33,58	33,58		
140	35,61	35,50	36,89	36,34
150	37,71	37,43		
160	39,89	39,27	40,02	39,29
170	42,13	41,12		
180	44,57	42,89	42,97	42,05
190	47,03	44,59		
195	47,97			
200	48,56	46,27	45,86	44,70
205	49,05			
210	49,42	47,88		
215	49,76			
220	50,07	49,42	48,72	47,32
225	50,62			
230	51,91	50,90		
235	53,22			
240	54,54	52,43	51,62	49,93
245	55,85			
250	57,10	53,83		
255	57,81			
260	57,29	55,18	54,56	52,56
265	56,83			
270	56,69	56,53		
275	57,31			
280	57,88	57,88	57,57	55,23
290	59,20	59,20		
300	60,56	60,56	60,64	57,92

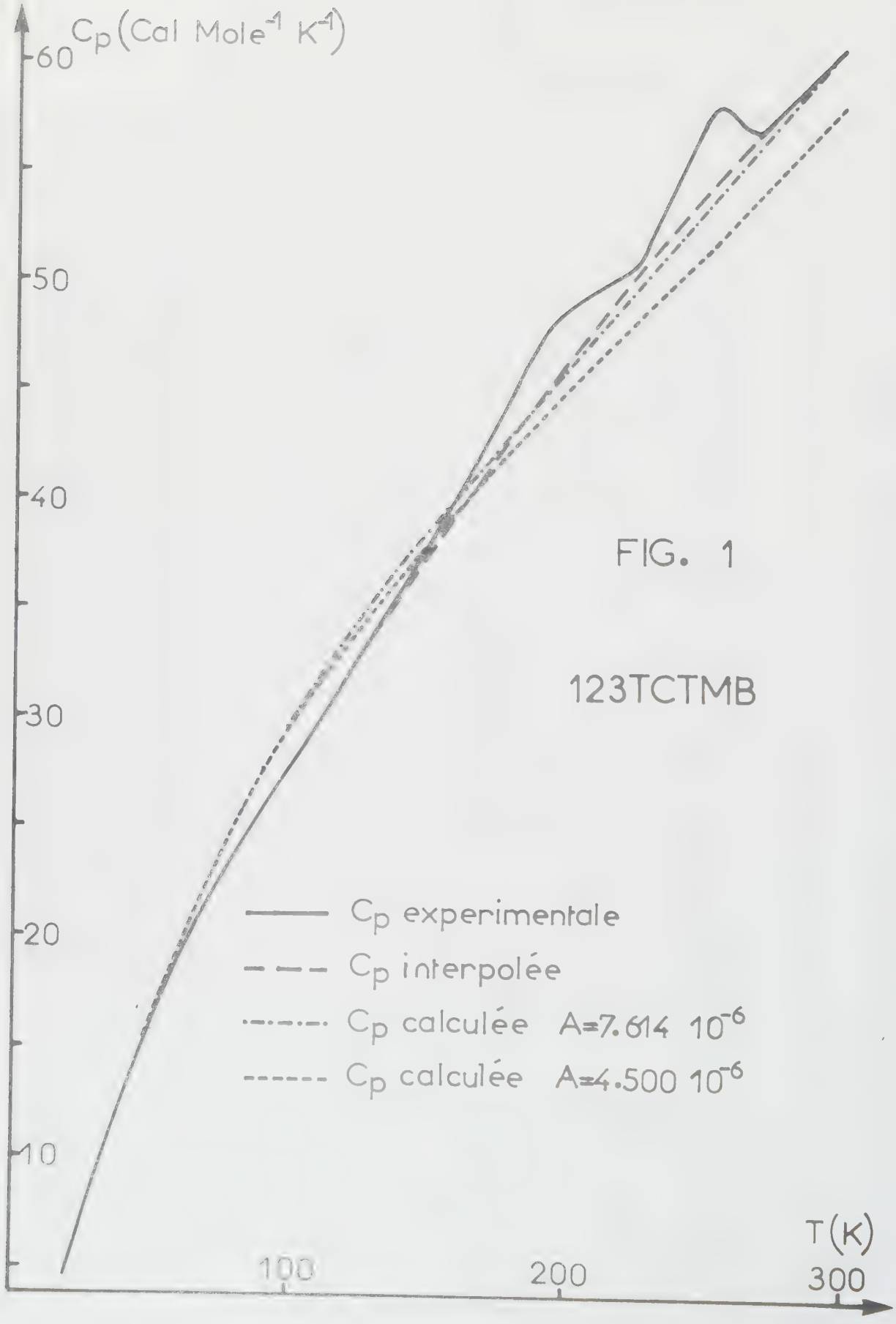


FIG. 1

123TCTMB

B I B L I O G R A P H I E

1) P.A. GIGUERE, M. BOISVERT. "Tables des fonctions thermodynamiques de Debye", Les Presses de l'Université de Laval, Québec (1962)

2) M. GHELFENSTEIN. Communication privée

3) LE-POSTOLLEC. Communication privée

4) K.S. PITZER, D.W. SCOTT. J. Am. Chem. Soc., 65, 803 (1943)

5) G. NONNENMACHER, R. MECKE. Spectrochimica Acta, 17, 1049 (1961)

6) Z. TOMCZACK. Bull. Acad. Polonaise des Sci., XV, 41 (1967)

A. TRAMER, Z. TOMCZACK. Spectrochimica Acta, 24A, 2051 (1958)

7) J.R. SCHERER, J.C. EVANS. Spectrochimica Acta, 19, 1739 (1963)

8) M. FRANKOSKY, J.G. ASTON. J. Phys. Chem., 69, 3126 (1965)

9) L. DELBOUILLE. J. Chem. Phys., 25, 182 (1956)

10) R.T. BAILEY, S.G. MASSON. Spectrochimica Acta, 25A, 467 (1969)

11) J.F. COUNSELL, J.H. GREEN, J.L. HALES, J.F. MARTIN Trans. Far. Soc., 61, 212 (1965)

12) J.J. RUSH. J. Chem. Phys., 47, 3936 (1967)

13) R. FOURME. Thèse Paris (1970)

14) I. POLONSKY-DARMON. Thèse Paris (1969)

15) A. TULINSKY, J.G. WHITE. Acta Cryst., 11, 7 (1958)

16) G.P. CHARBONNEAU, J. TROTTER. J. Chem. Soc. A, 2032 (1967)

17) D.L. HILDENBRAND, W.R. KRAMER, D.R. STULL. J. Phys. Chem., 62, 958 (1958)

A N N E X E III

MESURES EXPERIMENTALES

Toutes les mesures expérimentales sont données par ordre chronologique pour chaque composé étudié, conformément aux dispositions prises par la Commission de Thermodynamique et de Thermochimie de l'I.U.P.A.C. de juillet 1971.

Ces mesures ont servi à déterminer les valeurs moyennes de Cp(exp) et Cp(exp)/T, à températures arrondies, elles-mêmes données dans les tableaux I à V et qui ont servi à calculer les fonctions thermodynamiques de l'annexe I.

Sont également données dans les tableaux I bis à V bis les valeurs de Cp(exp), Cp(exp)/T, Cp(int)/T et Cp(int) dans les régions d'anomalie de chaleur spécifique. Ces dernières valeurs ont servi à calculer les enthalpies et entropies liées aux anomalies thermiques.

Cp(exp) = chaleur spécifique expérimentale

Cp(int) = chaleur spécifique interpolée

T (K)	Cp	ΔT (K)	T (K)	Cp	ΔT (K)	T (K)	Cp	ΔT (K)
	I			VII			XIV	
301,383	53,409	7,904	209,439	42,933	8,011	153,234	34,893	9,679
309,311	54,517	7,766	217,142	43,642	8,051	162,734	36,192	9,379
317,194	55,276	7,762	224,871	44,830	7,999	171,900	37,270	9,128
325,468	55,756	8,049	[illegible]	[illegible]	8,048			
	II		237,589	46,196	8,398	180,216	37,770	9,531
			[illegible]	[illegible]	8,285	189,692	39,377	9,864
301,872	52,959	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	190,209	40,396	9,662
310,267	[illegible]	[illegible]	261,292	48,615	8,175			
316,632	54,637	8,176	269,084	49,794	8,046		XV	
326,918	55,626	8,056				137,861	32,976	9,284
	III			VIII		147,128	34,504	8,909
						155,956	35,283	8,648
			[illegible]	[illegible]	10,171			
273,165	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	10,062	166,976	37,300	10,243
280,641	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8,323	176,011	38,339	9,970
288,672	51,621	7,657				185,608	39,907	9,669
296,858	52,410	[illegible]		IX				
305,096	54,038	7,705					XVI	
			[illegible]	[illegible]	3,150			
	IV		[illegible]	[illegible]	[illegible]	142,065	33,425	11,195
			[illegible]	[illegible]	4,499	153,050	35,433	10,681
81,107	22,760	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,375			
88,244	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,942	163,599	36,661	10,346
96,228	25,756	7,355				173,658	38,119	9,998
103,874	26,794	6,987		X		183,324	39,298	9,721
111,207	28,652	6,626				194,539	40,486	13,242
			210,772	41,794	9,377			
	V		219,762	43,262	9,144	205,325	42,274	12,873
			[illegible]	44,780	8,941	215,983	43,572	8,961
256,008	47,627	8,655						
264,557	48,775	8,502		XI			XVII	
272,551	49,734	[illegible]						
281,573	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	19,368	7,629	2,310
291,389	51,961	9,911	248,453	47,107	9,789	25,750	-	2,160
			[illegible]	48,346	9,608	29,788	-	1,742
	VI					[illegible]	-	2,060
				XII		36,772	9,767	4,056
85,415	23,379	7,953				41,572	10,176	4,690
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
102,609	27,024	[illegible]						
109,703	27,713	6,738		XIII			XVIII	
116,483	28,861	[illegible]						
			[illegible]	42,443	6,065	117,962	28,422	6,460
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

I. PCT : CHALEUR SPECIFIQUE MOLAIRE EXPERIMENTALE ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)

(SUITE)

T (K)	Cp	ΔT (K)
	XIX	
186,309	39,467	7,988
193,997	40,156	7,837
	XX	
182,016	37,770	9,890
191,425	38,928	9,606
	XXI	
177,059	37,660	14,245
191,031	39,038	14,635
205,036	42,034	13,950
	XXII	
127,195	30,389	11,977
139,090	32,586	11,292
150,200	34,863	10,734
161,260	35,822	10,568
171,522	36,371	10,226
181,271	38,509	9,817
189,337	39,547	9,669
198,875	40,806	9,954
208,927	41,615	10,794
	XXIII	
144,396	33,475	11,097
155,330	35,263	10,746
	XXIV	
155,607	35,413	11,137
166,493	36,681	10,737
	XXV	
147,511	34,075	8,854
156,307	35,373	8,129
164,897	36,391	8,523

TABLEAU I

PCT : CHALEUR SPECIFIQUE EXPERIMENTALE MOYENNE

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
40	9,05	0,226
45	10,85	0,241
50	12,65	0,253
55	14,43	0,262
60	16,15	0,269
65	17,75	0,273
70	19,30	0,276
75	20,72	0,276
80	22,00	0,275
85	23,23	0,273
90	24,35	0,270
95	25,37	0,267
100	26,25	0,262
110	27,79	0,253
120	29,46	0,245
130	31,19	0,240
140	33,08	0,236

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
150	34,63	0,231
160	36,00	0,225
170	37,14	0,218
180	38,27	0,213
190	39,58	0,208
200	40,92	0,205
210	42,31	0,201
220	43,63	0,198
230	44,87	0,195
240	46,06	0,192
250	47,20	0,189
260	48,37	0,186
270	49,44	0,183
280	50,59	0,181
290	51,79	0,179
300	53,04	0,177
310	54,15	0,175

TABLEAU I bis

PCT : CHALEURS SPECIFIQUES EXPERIMENTALE ET INTERPOLEE DANS LA REGION DE TRANSITION

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int) cal $mole^{-1}K^{-1}$
110	27,79	0,253	0,253	27,79
120	29,46	0,245	0,245	29,46
125	30,32	0,243		
130	31,19	0,240	0,239	31,07
135	32,05	0,237		
140	33,08	0,236	0,233	32,65
145	33,90	0,233		
150	34,63	0,231	0,228	34,17
155	35,35	0,228		
160	36,00	0,225	0,222	35,46
165	36,60	0,222		
170	37,14	0,218	0,217	36,86
175	37,68	0,215		
180	38,27	0,213	0,213	38,27
190	39,58	0,208	0,209	39,58

To = 273,15 K

J = 4,184 cal

M = 264,367 g $mole^{-1}$

p = 6,3267 g

II. CPMB. CHALEUR SPECIFIQUE MOLAIRE EXPERIMENTALE (cal mole^{-1} K^{-1}) [illegible]

T (K)	Cp	ΔT (K)
	I	
82,617	27,981	5,853
88,676	29,469	5,794
94,651	30,389	5,538
100,677	31,558	5,730
	II	
295,392	61,424	7,702
303,229	62,810	7,799
311,201	63,662	7,768
	III	
100,441	31,956	6,901
107,824	33,148	6,822
115,219	34,817	6,915
126,872	37,123	6,720
133,859	39,417	6,418
140,673	42,903	6,461
147,346	43,914	6,309
155,618	43,596	6,250
161,990	43,823	6,267
168,208	46,957	6,017
174,230	49,330	6,028
180,386	44,061	6,284
186,233	44,777	6,232
192,383	45,867	6,194
198,461	46,594	6,113
204,654	48,229	6,347
211,136	48,797	6,598
217,822	49,557	6,838
	IV	
295,414	61,220	7,586
303,603	62,969	8,382
312,241	64,309	8,573
321,208	65,399	8,769

T (K)	Cp	ΔT (K)
	V	
83,876	28,344	5,633
89,942	29,991	6,119
96,522	30,945	6,339
103,257	32,069	6,441
110,202	33,875	6,509
118,537	35,556	5,096
124,458	37,202	5,935
130,725	38,622	5,746
136,888	40,984	5,874
142,793	43,562	5,338
149,583	43,970	4,216
157,333	44,118	10,913
165,710	44,754	5,584
171,228	52,544	5,224
176,629	45,060	5,527
183,111	44,663	8,034
191,043	45,821	7,944
199,821	47,036	9,735
208,597	48,342	7,954
215,668	49,660	6,254
222,784	50,250	7,978
	VI	
132,168	38,974	6,929
138,593	41,620	5,386
145,450	43,664	6,844
152,447	43,516	6,823
159,449	43,811	6,873
166,660	44,856	7,323
169,564	44,629	2,340
171,971	52,828	2,457
174,620	46,525	2,816
177,462	44,209	2,868

T (K)	Cp	ΔT (K)
	VII	
227,530	50,352	8,339
236,190	51,533	8,887
245,292	52,930	9,122
254,683	54,213	9,374
264,378	55,576	9,608
274,070	58,018	9,349
283,859	59,062	9,530
	VIII	
230,812	50,477	8,996
239,994	51,579	9,338
249,531	52,817	9,531
259,231	54,872	9,686
	IX	
164,860	44,356	5,018
169,924	48,138	4,860
174,662	45,742	4,942
	X	
20,310	2,101	2,968
37,036	11,458	5,232
42,253	13,627	5,223
47,467	15,853	4,911
52,449	18,226	4,659
57,583	20,089	4,636
62,231	22,837	4,547
66,903	23,950	4,212
71,427	25,051	4,252
75,955	25,574	4,427
	XI	
260,998	55,133	9,205
270,096	58,461	8,872
277,434	58,324	5,847
283,368	59,142	5,854
289,294	60,402	5,772

TABLEAU II

CPMB

CHALEUR SPECIFIQUE EXPERIMENTALE MOYENNE

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
35	10,65	0,304
40	12,67	0,317
45	14,76	0,328
50	16,83	0,337
55	18,97	0,345
60	21,05	0,351
65	23,15	0,356
70	24,87	0,355
75	26,25	0,350
80	27,50	0,344
85	28,66	0,337
90	29,75	0,330
95	30,72	0,323
100	31,67	0,317
105	32,67	0,311
110	33,72	0,306
115	34,78	0,302
120	35,89	0,299
125	37,13	0,297
130	38,43	0,296
135	39,94	0,296
140	42,27	0,302
145	43,75	0,302
150	43,88	0,292
155	43,59	0,281
160	43,78	0,274
165	44,37	0,269
170	49,75	0,293
175	45,00	0,257
180	44,05	0,245
185	44,75	0,242
180	45,53	0,239
195	46,30	0,237
200	47,06	0,235
210	48,53	0,231
220	49,91	0,227
230	51,13	0,222
240	52,25	0,218
250	53,48	0,214
260	54,93	0,211
270	56,72	0,210
280	58,53	0,209
290	60,36	0,208
300	62,18	0,207
310	63,88	0,206
320	65,26	0,204

To = 273,15 K

J = 4,184 cal

M = 182,695 g $mole^{-1}$

p = 3,8451 g

TABLEAU II bis

CPMB

CHALEURS SPECIFIQUES EXPERIMENTALE ET INTERPOLEE

DANS LA REGION DE TRANSITION

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int) cal $mole^{-1}K^{-1}$
100	31,67	0,317	0,317	31,67
105	32,67	0,311		
110	33,72	0,306	0,303	33,40
115	34,78	0,302		
120	35,89	0,299	0,292	35,05
125	37,13	0,297		
130	38,43	0,296	0,282	36,62
135	39,94	0,296		
140	42,27	0,302	0,272	38,12
141	42,80	0,303		
142	43,25	0,305		
143	43,50	0,304		
144	43,65	0,303		
145	43,75	0,302		
146	43,82	0,300		
147	43,87	0,298		
148	43,90	0,297		
149	43,95	0,295		
150	43,88	0,292	0,264	39,58
151	43,73	0,290		
152	43,60	0,287		
153	43,55	0,285		
154	43,57	0,283		
155	43,59	0,281		
156	43,61	0,279		
157	43,63	0,278		
158	43,67	0,276		
159	43,73	0,275		
160	43,78	0,274	0,264	41,07
161	43,88	0,272		
162	43,97	0,271		
163	44,07	0,270		
164	44,20	0,269		
165	44,37	0,269		
166	44,62	0,269		
167	45,10	0,270		
168	46,50	0,277		
169	48,00	0,284		
170	49,75	0,293	0,250	42,55
171	51,40	0,300		
172	53,00	0,308		
173	54,80	0,317		
174	50,50	0,290		
175	45,00	0,257		
176	44,47	0,253		
177	44,27	0,250		
178	44,15	0,248		
179	44,08	0,246		
180	44,05	0,245	0,245	44,04
185	44,75	0,242		
190	45,53	0,240	0,240	45,53

III. (CO). CHALEUR SPECIFIQUE MOLAIRE EXPERIMENTALE (cal $mole^{-1}$ K^{-1})

T (K)	Cp	ΔT (K)
	I	
225,636	45,621	8,462
234,001	46,794	8,312
243,893	48,515	8,116
252,353	49,458	8,355
261,008	49,929	8,259
269,874	51,438	8,081
278,401	59,928	7,930
	II	
254,450	49,775	8,362
262,954	50,861	8,173
271,883	52,169	8,359
280,562	53,486	8,206
289,141	54,823	8,059
297,639	56,236	7,911
306,089	56,717	7,835
	III	
166,014	39,679	5,765
171,878	37,987	6,447
178,345	38,622	6,764
185,104	39,333	6,955
190,894	40,295	7,247
198,038	41,006	7,273
205,173	42,333	7,190
212,379	43,429	7,259
219,612	44,621	7,135
	IV	
83,734	22,834	9,399
92,833	24,507	8,648
101,345	26,046	8,114
109,406	27,613	7,682
117,192	28,949	7,657
124,814	30,257	7,407
154,131	36,766	8,127
161,618	43,381	7,426
169,007	37,737	7,821
176,515	38,670	7,652
	V	
91,144	24,315	7,821
98,722	25,613	7,359
105,948	26,815	7,005
113,171	28,257	7,286
120,395	29,132	7,033
127,479	30,786	7,116
134,312	31,959	6,503
140,218	33,199	6,333
146,397	34,314	6,154
152,371	35,670	5,983
158,152	37,333	5,808
163,541	45,458	5,265
167,483	38,026	5,603
173,086	38,420	5,961
179,109	39,622	6,415
	VI	
130,257	31,209	9,024
138,598	32,728	7,693
145,848	34,026	6,905
151,827	35,074	5,226
156,729	36,401	4,847
160,029	39,035	4,959
163,339	54,294	1,989
165,431	37,785	2,605
168,781	37,728	4,478
	VII	
149,424	34,564	8,853
155,939	35,910	4,554
160,480	41,045	4,836
165,061	43,669	4,635
170,555	37,891	10,476
180,700	39,074	10,191
190,560	40,477	9,906
200,202	41,833	9,680
209,662	43,439	9,433
217,128	44,448	7,120
224,229	45,477	7,135
230,799	46,227	5,923
236,746	47,160	5,804
242,631	47,958	5,733
248,476	48,602	5,671
257,542	50,198	8,729
266,384	51,832	8,540
275,273	53,919	8,404
284,087	55,563	8,292
292,891	56,390	8,177
301,745	57,207	8,067
	VIII	
14,701	2,019	3,489
21,656	6,586	3,252
41,636	12,374	7,454
48,740	14,364	6,099
54,862	16,498	5,241
60,674	17,633	5,656
66,731	19,585	5,891
72,906	20,546	5,830
79,051	20,806	5,529
84,676	23,844	5,825
	IX	
69,246	20,767	4,629
74,317	20,536	5,135
79,513	21,796	4,983
84,622	22,940	4,961
89,641	23,738	4,740

TABLEAU III

DCD

CHALEUR SPECIFIQUE EXPERIMENTALE MOYENNE

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
15	2,33	0,155
20	5,70	0,285
25	7,76	0,310
30	9,32	0,310
35	10,76	0,307
40	12,23	0,306
45	13,40	0,298
50	14,65	0,293
55	16,05	0,292
60	17,37	0,289
65	18,62	0,286
70	19,82	0,283
75	20,95	0,279
80	22,03	0,275
85	23,05	0,271
90	24,03	0,267
95	24,94	0,262
100	25,80	0,258
110	27,65	0,251
120	29,44	0,245
130	31,17	0,240
135	32,06	0,237

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
140	32,96	0,235
145	33,85	0,233
150	34,72	0,231
155	35,87	0,231
160	40,00	0,250
165	45,00	0,272
170	37,88	0,223
175	38,38	0,219
180	38,96	0,216
185	39,58	0,214
190	40,25	0,212
195	40,97	0,210
200	41,73	0,208
210	43,25	0,206
220	44,76	0,203
230	46,23	0,201
240	47,65	0,198
250	49,07	0,196
260	50,50	0,194
270	51,90	0,192
280	53,32	0,190
290	54,73	0,189

To = 275,15 K

J = 4,184 cal

M = 203,113 g $mole^{-1}$

p = 5,0067 g

TABLEAU III bis

DICHLORODURENE

CHALEURS SPECIFIQUES EXPERIMENTALE ET INTERPOLEE

DANS LA REGION DE TRANSITION

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int) cal $mole^{-1}K^{-1}$
130	31,17	0,2397	0,2397	31,17
135	32,06	0,2374	0,2374	32,06
140	32,96	0,2354	0,2347	32,85
145	33,85	0,2334	0,2321	33,65
150	34,72	0,2314	0,2295	34,42
151	34,92	0,2312		
152	35,15	0,2312		
153	35,40	0,2313		
154	35,62	0,2312		
155	35,87	0,2314	0,2270	35,18
156	36,23	0,2322		
157	36,65	0,2334		
158	37,05	0,2344		
159	37,70	0,2371		
160	40,00	0,2500	0,2246	35,93
161	44,50	0,2763		
162	48,50	0,2993		
163	53,00	0,3251		
164	50,50	0,3079		
165	45,00	0,2727	0,2222	36,66
166	38,50	0,2319		
167	37,57	0,2249		
168	37,68	0,2242		
169	37,78	0,2235		
170	37,88	0,2228	0,2199	37,38
175	38,38	0,2193	0,2178	38,11
180	38,96	0,2164	0,2156	38,80
185	39,58	0,2139	0,2137	39,53
190	40,25	0,2118	0,2118	40,24
195	40,97	0,2101	0,2101	40,97
200	41,73	0,2086	0,2086	41,73

IV. TCPX. CHALEUR SPECIFIQUE MOLAIRE EXPERIMENTALE (cal $mole^{-1}$ K^{-1})

T (K)	Cp	ΔT (K)
	I	
202,710	42,984	7,122
209,241	43,488	7,152
216,029	44,409	7,342
234,238	46,995	7,271
240,965	47,783	7,175
247,674	48,465	7,085
254,308	49,793	6,985
260,914	50,325	6,888
264,314	50,785	7,517
271,565	51,910	7,389
278,621	52,999	7,275
285,608	54,008	7,177
292,585	54,850	7,081
299,465	55,602	7,002
	II	
85,297	22,793	7,607
92,670	24,281	7,109
99,634	25,521	6,734
106,676	26,778	7,301
113,799	28,230	6,966
120,102	30,471	6,613
126,440	30,931	6,802
132,884	32,888	6,530
139,181	35,465	6,540
145,348	36,643	6,367
146,933	36,980	3,056
149,728	38,113	3,186
152,675	38,963	3,363
155,648	40,168	3,300
158,642	42,948	3,379
161,784	36,749	3,617

T (K)	Cp	ΔT (K)
171,266	39,973	4,050
175,209	39,140	4,739
180,310	39,636	6,177
186,475	40,451	6,833
192,893	41,212	6,726
199,644	42,160	7,420
	III	
81,681	22,350	7,702
89,090	23,891	7,159
96,315	25,069	7,407
103,633	26,513	7,376
110,965	27,867	7,480
118,378	29,329	7,581
125,151	30,984	7,264
131,832	33,198	6,320
137,591	35,147	5,471
142,814	36,404	5,327
147,864	37,493	5,204
150,064	38,060	4,841
154,346	39,592	4,488
158,248	42,567	4,113
161,626	39,078	3,414
159,899	42,116	3,327
162,938	38,193	3,563
166,116	38,281	3,543
170,264	38,724	5,517
	IV	
13,108	3,125	2,114
21,042	2,674	2,771
26,049	7,164	2,238
29,877	10,750	2,803
33,809	12,149	3,642
37,476	10,050	5,389
42,728	12,636	4,902
48,033	14,274	5,419
53,643	15,075	5,400
59,216	17,418	5,394
64,836	18,631	5,569
70,620	19,588	5,825

T (K)	Cp	ΔT (K)
	V	
298,665	55,983	5,783
304,699	56,886	5,983
310,799	57,241	5,938
316,895	59,012	5,865
323,060	59,136	5,838
	VI	
299,822	55,363	5,914
305,955	56,497	6,217
312,255	57,427	6,133
318,539	58,179	6,071
324,874	58,861	6,011
331,241	60,340	5,910
	VII	
234,571	46,942	7,212
241,518	48,128	7,082
248,416	48,766	7,151
255,379	49,838	7,041
262,294	50,422	6,965
269,141	51,883	6,837
	VIII	
156,035	40,229	3,041
158,617	42,904	2,935
161,211	40,114	3,075
163,844	30,007	3,136
168,883	38,441	7,864
	IX	
212,177	44,232	6,454
218,292	44,905	6,722
224,807	45,702	6,934
231,410	46,960	6,814

TABLEAU IV

TCPX

CHALEUR SPECIFIQUE EXPERIMENTALE MOYENNE

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
25	6,87	0,275
30	8,05	0,268
35	9,52	0,272
40	10,86	0,271
45	12,54	0,279
50	14,23	0,285
55	15,95	0,290
60	17,43	0,290
65	18,65	0,287
70	19,80	0,283
75	20,87	0,278
80	21,88	0,273
85	22,87	0,269
90	23,85	0,265
95	24,73	0,260
100	25,64	0,256
105	26,56	0,253
110	27,55	0,250
115	28,56	0,248
120	29,60	0,247
125	30,75	0,246
130	32,13	0,247
135	34,15	0,253
140	35,64	0,254
145	36,77	0,253
150	38,04	0,254
155	39,83	0,257

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
160	41,95	0,262
165	38,18	0,231
170	38,61	0,227
175	39,13	0,224
180	39,67	0,220
185	40,26	0,218
190	40,94	0,215
195	41,59	0,213
200	42,28	0,211
205	42,96	0,209
210	43,64	0,208
215	44,32	0,206
220	45,00	0,204
225	45,68	0,203
230	46,35	0,201
235	47,04	0,200
240	47,71	0,199
245	48,38	0,197
250	49,07	0,196
260	50,42	0,194
270	51,77	0,192
280	53,14	0,190
290	54,50	0,188
300	55,85	0,186
310	57,23	0,185
320	58,58	0,183
330	59,95	0,182

To = 273,15 K

J = 4,184 cal

M = 243,949 g $mole^{-1}$

Σ = 6,5839 g

TABLEAU IV bis

TETRACHLOROPARAXYLENE

CHALEURS SPECIFIQUES EXPERIMENTALE ET INTERPOLEE

DANS LA REGION DE TRANSITION

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int) cal $mole^{-1}K^{-1}$
100	25,64	0,2564	0,2564	25,64
110	27,55	0,2504	0,2489	27,38
115	28,56	0,2483	0,2456	28,25
120	29,60	0,2466	0,2427	29,13
125	30,75	0,2460	0,2401	30,02
130	32,13	0,2471	0,2376	30,90
131	32,47	0,2478		
132	32,85	0,2488		
133	33,26	0,2500		
134	33,73	0,2517		
135	34,15	0,2529	0,2353	31,77
136	34,53	0,2538		
137	34,84	0,2543		
138	35,13	0,2545		
139	35,37	0,2544		
140	35,64	0,2545	0,2332	32,65
141	35,84	0,2541		
142	36,06	0,2539		
143	36,27	0,2536		
144	36,53	0,2536		
145	36,77	0,2535	0,2312	33,53
146	37,02	0,2535		
147	37,25	0,2534		
148	37,50	0,2533		
149	37,77	0,2534		
150	38,04	0,2536	0,2294	34,42
151	38,34	0,2539		
152	38,66	0,2543		
153	39,04	0,2551		
154	39,39	0,2557		
155	39,83	0,2569	0,2276	35,28
156	40,40	0,2589		
157	41,43	0,2638		
158	42,35	0,2680		
159	42,30	0,2716		
160	41,95	0,2621	0,2259	36,15
161	40,50	0,2515		
162	39,20	0,2419		
163	38,02	0,2332		
164	38,12	0,2334		
165	38,18	0,2313	0,2240	36,96
166	38,26	0,2304		
167	38,36	0,2297		
168	38,44	0,2288		
169	38,52	0,2279		
170	38,61	0,2271	0,2222	37,79
175	39,13	0,2236	0,2203	38,56
180	39,67	0,2203	0,2185	39,33
185	40,26	0,2176	0,2165	40,06
190	40,94	0,2154	0,2146	40,78
195	41,59	0,2132		
200	42,28	0,2114	0,2114	42,28

V. [illegible] CHALEUR SPECIFIQUE MOLAIRE EXPERIMENTALE (cal $mole^{-1}$ K^{-1}) 161.

T (K)	Cp	ΔT (K)
	I	
217,72	49,599	6,398
223,69	50,001	6,332
229,56	51,795	6,211
235,26	53,069	6,070
	II	
145,30	36,745	7,094
152,09	38,307	6,843
158,46	39,234	6,678
164,67	40,567	6,459
168,61	41,305	6,982
175,26	43,430	6,779
181,63	45,138	6,599
187,79	46,585	6,403
192,27	47,469	6,232
198,13	48,434	6,180
203,89	48,965	6,104
207,37	48,824	6,115
213,08	49,594	5,997
218,92	49,995	6,397
	III	
109,81	29,654	8,188
117,62	31,075	7,600
124,94	32,528	7,303
131,93	34,165	6,995
147,31	37,282	7,628
154,43	38,703	7,363
161,23	40,502	7,127
169,14	42,129	6,911
175,37	43,278	6,744
181,75	44,970	7,501
185,39	45,273	4,611
190,30	46,574	6,295
195,67	48,054	6,176
	IV	
253,18	56,859	6,394
259,13	57,444	6,265
265,11	56,729	6,342
271,12	56,799	6,268
276,48	57,450	6,221
282,30	58,068	6,127

T (K)	Cp	ΔT (K)
	V	
198,17	48,054	6,892
204,62	48,933	6,756
208,95	48,689	6,738
215,21	49,730	6,633
221,39	50,163	6,560
227,43	51,215	6,454
230,96	52,153	7,302
237,21	53,660	6,184
242,85	55,351	6,018
248,34	56,745	5,918
253,77	57,797	5,864
247,34	56,522	4,614
251,49	57,162	4,524
256,45	58,225	6,258
262,40	57,504	6,253
268,79	57,010	7,171
	VI	
19,86	4,597	6,524
25,26	6,792	4,284
29,56	8,581	4,313
33,91	10,474	4,396
38,33	12,244	4,438
43,01	13,802	4,951
47,90	15,347	4,911
52,72	16,806	4,824
57,67	18,324	5,207
62,83	19,755	5,210
68,06	20,872	5,316
73,16	21,576	5,027
	VII	
17,10	3,534	8,321
23,57	6,109	4,631
28,29	8,142	4,799
33,50	10,343	5,620
39,79	12,816	6,970
46,85	15,315	7,196
53,53	17,234	6,230
59,68	18,953	6,172
65,54	20,313	5,654
71,19	21,560	5,799
76,63	23,300	5,278
81,68	22,710	5,097
86,92	24,770	5,655
91,37	25,556	5,422
97,25	26,353	6,075

T (K)	Cp	ΔT (K)
	VIII	
262,72	56,891	6,294
268,72	56,929	6,249
274,62	57,412	6,198
280,43	57,992	6,164
286,12	58,810	6,076
	IX	
97,96	26,201	4,387
102,27	27,226	4,227
106,43	28,120	4,096
111,21	29,020	5,451
116,55	30,310	5,231
121,70	30,484	5,165
127,41	32,457	6,370
133,65	34,235	6,102
139,66	35,520	5,911
145,47	36,805	5,708
151,10	38,106	5,556
	X	
122,31	32,316	8,542
130,65	33,753	8,144
138,63	35,265	7,802
146,28	36,812	7,496
153,68	37,672	7,302
160,79	40,578	6,925
167,64	41,527	6,768
174,30	43,181	6,568
180,78	44,699	6,380
187,07	46,444	6,199
193,20	47,767	6,073
199,21	49,019	5,933
	XI	
81,11	23,539	5,813
86,72	24,959	5,405
91,96	26,564	5,124
95,79	26,461	8,300
103,82	28,174	7,769
111,40	29,399	7,379
118,60	30,885	7,026
125,48	32,316	6,737
132,09	33,764	6,491
140,12	35,770	9,555
149,43	37,916	9,077
158,32	40,009	8,693
166,85	41,706	8,362

TABLEAU V

TCTMB

CHALEUR SPECIFIQUE MOLAIRE EXPERIMENTALE

T (K)	Cp cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
20	4,68	0,234
25	6,76	0,270
30	8,84	0,295
35	10,85	0,310
40	12,74	0,318
45	14,49	0,322
50	16,08	0,322
55	17,57	0,319
60	18,90	0,315
65	20,17	0,310
70	21,32	0,304
75	22,44	0,299
80	23,54	0,294
85	24,54	0,289
90	25,62	0,285
95	26,62	0,280
00	27,63	0,276
10	29,59	0,269
20	31,59	0,263
30	33,58	0,258
40	35,61	0,254
50	37,71	0,251
60	39,89	0,249

T (K)	Cp cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp/T cal $mole^{-1}K^{-2}$
170	42,13	0,248
180	44,57	0,248
190	47,03	0,247
195	47,97	0,246
200	48,56	0,243
205	49,05	0,239
210	49,42	0,235
215	49,76	0,231
220	50,07	0,227
225	50,62	0,225
230	51,91	0,226
235	53,22	0,226
240	54,54	0,227
245	55,85	0,228
250	57,10	0,228
255	57,81	0,226
260	57,29	0,220
265	56,83	0,214
270	56,69	0,210
275	57,31	0,208
280	57,88	0,207
290	59,20	0,204
300	60,56	0,202

To = 273,15 K

J = 4,184 cal

M = 223,530 g $mole^{-1}$

p = 9,8543 g

TABLEAU V bis

TCTMB

CHALEURS SPECIFIQUES EXPERIMENTALE ET INTERPOLEE

DANS LA REGION DE TRANSITION

T (K)	Cp(exp) cal $mole^{-1}K^{-1}$	Cp(exp)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int)/T cal $mole^{-1}K^{-2}$	Cp(int) cal $mole^{-1}K^{-1}$
130	33,58	0,258	0,258	33,58
140	35,61	0,254	0,253	35,50
150	37,71	0,251	0,249	37,43
160	39,89	0,249	0,245	39,27
170	42,13	0,248	0,242	41,12
180	44,57	0,248	0,238	42,89
190	47,03	0,247	0,235	44,59
195	47,97	0,246		
200	48,56	0,243	0,231	46,27
205	49,05	0,239		
210	49,42	0,235	0,228	47,88
215	49,76	0,231		
220	50,07	0,227	0,225	49,42
225	50,62	0,225		
230	51,91	0,226	0,221	50,90
235	53,22	0,226		
240	54,54	0,227	0,218	52,43
245	55,85	0,228		
250	57,10	0,228	0,215	53,83
255	57,81	0,226		
260	57,29	0,220	0,212	55,18
265	56,83	0,214		
270	56,69	0,210	0,209	56,53
275	57,31	0,208		
280	57,88	0,207	0,207	57,88
290	59,20	0,204	0,204	59,20
300	60,56	0,202	0,202	60,56